

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57)[Claim(s)]

[Claim 1]

It is a manufacturing method of a rare earth permanent magnet which heat-treats a magnet element assembly containing a rare earth element, and forms a protective layer on the surface of the magnet element assembly concerned,

In an oxidizing atmosphere containing a oxidizing gas so that said protective layer may have the second layer that covers the first layer that covers said magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and does not contain a rare earth element substantially, A manufacturing method of a rare earth permanent magnet adjusting a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time, and heat-treating said magnet element assembly.

[Claim 2]

A manufacturing method of the rare earth permanent magnet according to claim 1 carrying out acid cleaning of said magnet element assembly in the preceding paragraph of said heat treatment.

[Claim 3]

A manufacturing method of the rare earth permanent magnet according to claim 1 or 2, wherein a steam partial pressure makes said oxidizing atmosphere a steam atmosphere which is 10-2000 hPa.

[Claim 4]

A manufacturing method of a rare earth permanent magnet given in any 1 paragraph of the claims 1-3 making said processing time into 1 minute - 24 hours.

[Claim 5]

It has a magnet element assembly containing a rare earth element, and a protective layer formed on the surface of the magnet element assembly concerned,

In an oxidizing atmosphere containing an oxidizing gas so that it may have the second layer that said protective layer covers the first layer that covers said magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and does not contain a rare earth element substantially, A rare earth permanent magnet forming by adjusting an oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time, and heat-treating said magnet element assembly.

[Claim 6]

It has a magnet element assembly containing a rare earth element, and a protective layer formed on the surface of the magnet element assembly concerned,
A rare earth permanent magnet, wherein said protective layer has the second layer that contains oxygen and an element of magnet element assembly origin, covers the first layer that covers said magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and does not contain a rare earth element substantially.

[Claim 7]

It has a magnet element assembly containing a rare earth element, and a protective layer formed on the surface of the magnet element assembly concerned,
A rare earth permanent magnet having the second layer that covers the first layer that said protective layer contains an element which constitutes a main phase of oxygen and said magnet element assembly, and covers said magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and does not contain a rare earth element substantially.

[Claim 8]

Said magnet element assembly contains transition elements other than a rare earth element and a rare earth element,
Said first layer contains transition elements other than oxygen, a rare earth element, and a rare earth element,
The rare earth permanent magnet according to claim 6 or 7, wherein said second layer contains transition elements other than oxygen and a rare earth element and does not contain a rare earth element substantially.

[Claim 9]

A rare earth permanent magnet given in any 1 paragraph of the claims 6-8 which said rare earth element is neodymium and are characterized by said second layer not containing neodymium substantially.

[Claim 10]

The total thickness of said first layer and said second layer is characterized by being 0.1-20 micrometers.

A rare earth permanent magnet given in any 1 paragraph of the claims 6-9.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to a rare earth permanent magnet especially a rare earth permanent magnet by which the protective layer was formed on the surface, and a manufacturing method for the same.

[Background of the Invention]

[0002]

It is what is called a rare earth permanent magnet (R-Fe-B system magnet; R shows rare earth elements, such as neodymium (Nd).) as a permanent magnet in which the high energy product of 25 or more MGOe is shown in recent years. the following -- the same . It is developed. As such a rare earth permanent magnet, that in which what is formed by sintering is formed by high-speed quenching with the patent documents 2 again is indicated with the patent documents 1, for example.

[0003]

Although it shows a high energy product, since this rare earth permanent magnet contains the rare earth element and iron which oxidize comparatively easily as the main ingredients, its corrosion resistance is comparatively low.

[0004]

Forming a protective layer for the purpose of improving the corrosion resistance of such a rare earth permanent magnet is proposed. Also in this, forming a protective layer is proposed with the patent documents 3 by heating a rare earth permanent magnet at 200-500 ** under an oxidizing atmosphere.

[0005]

[Patent documents 1] JP,59-46008,A

JP,4029095,B [DETAILED DESCRIPTION]

[Patent documents 2] JP,60-9852,A

[Patent documents 3] JP,5-226129,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0006]

However, although forming a protective layer at a specific temperature under an oxidizing atmosphere is proposed by the above-mentioned patent documents 3, it is not specifically indicated by them how the conditions at the time of forming a protective layer are adjusted to this literature. Therefore, when a rare earth permanent magnet was heat-treated under an oxidizing atmosphere, the satisfactory protective layer for preventing the corrosion of a rare earth permanent magnet could not be formed, but there was a problem that a powdery oxide film and weight loss arose in a corrosion resistance test.

[0007]

Then, this invention is made in view of the above-mentioned situation, and is a thing. It is providing a rare earth permanent magnet which has the purpose, and a manufacturing method for the same.

[Means for Solving the Problem]

[0008]

It is making into an index composition of an oxide film formed on the surface of a rare earth permanent magnet, when heat-treating a rare earth permanent magnet and forming a protective layer under an oxidizing atmosphere, as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention persons' may get a rare earth permanent magnet which has sufficient corrosion resistance, Excessive corrosion of a rare earth permanent magnet could be controlled, and it finds out that an aforementioned problem is solved and came to complete this invention.

[0009]

Namely, a manufacturing method of a rare earth permanent magnet of this invention, It is a manufacturing method of a rare earth permanent magnet which heat-treats a magnet element assembly containing a rare earth element, and forms a protective layer on the surface of the magnet element assembly concerned, In an oxidizing atmosphere containing a oxidizing gas so that a protective layer may have the second layer that covers the first layer that covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and does not contain a rare earth element substantially, A oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time are adjusted, and a magnet element assembly is heat-treated. When processing an element assembly, a magnet element assembly heat-treated is the thing after processing practical use shape.

[0010]

A rare earth permanent magnet of this invention is provided with a magnet element assembly containing a rare earth element, and a protective layer formed on the surface of the magnet element assembly concerned, In an oxidizing atmosphere containing a oxidizing gas so that it may have the second layer that a protective layer covers the first layer that covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and does not contain a rare earth element substantially, It is formed by adjusting a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time, and heat-treating a magnet element assembly.

[0011]

According to the manufacturing method of above-mentioned this invention, composition of an oxide film formed on the surface of a rare earth permanent magnet is made into an index, By adjusting a oxidizing gas partial pressure at the time of heat-treating a magnet element assembly under an oxidizing atmosphere, treatment temperature, and at least one condition in processing time. Generating of excessive corrosion can be controlled in an oxidizing atmosphere which a rare earth permanent magnet tends to corrode, and a rare earth permanent magnet which has sufficient corrosion resistance can be obtained.

[0012]

According to the manufacturing method of this invention, a protective layer can be formed by low cost dramatically simply, a protective layer of still more uniform thickness can be formed, and a rare earth permanent magnet which is excellent in dimensional accuracy can be manufactured.

[0013]

In a manufacturing method of this invention, it is preferred to adjust a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and processing time, and to heat-treat a magnet element assembly. A rare earth permanent magnet which has corrosion resistance easier and certainly sufficient by adjusting the three above-mentioned conditions can be obtained.

[0014]

About a reason a rare earth permanent magnet obtained by a manufacturing method of this invention has sufficient corrosion resistance, this invention persons have guessed as follows. That is, a rare earth permanent magnet contains a rare earth element as the composing element. This rare earth element oxidizes very easily, and is easily eluted to an acidic solution. On the other hand, a rare earth permanent magnet obtained by a manufacturing method of this invention comes to have the first layer that a protective layer covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the second layer that covers the first layer concerned and does not contain a rare earth element substantially. Thus, since the surface of a rare earth permanent magnet is covered with the second layer that does not contain a rare

earth element substantially, it is thought that the stability of a protective layer improves and corrosion resistance improves by this. It is thought that its stability of a protective layer improves and its corrosion resistance improves also by this in order for a protective layer of the above-mentioned specific composition to have precise composition.

[0015]

A manufacturing method of other rare earth permanent magnets of this invention, It is a manufacturing method of a rare earth permanent magnet which heat-treats a magnet element assembly containing a rare earth element, and forms a protective layer on the surface of the magnet element assembly concerned, In an oxidizing atmosphere containing an oxidizing gas so that the first layer that covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned may be covered and a protective layer may have the second layer with less content of a rare earth element than the first layer concerned, It is good also considering adjusting an oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time, and heat-treating a magnet element assembly as a feature. Also with such a manufacturing method, a rare earth permanent magnet which has sufficient corrosion resistance can be obtained.

[0016]

A rare earth permanent magnet obtained by such a manufacturing method, It has a magnet element assembly containing a rare earth element, and a protective layer formed on the surface of the magnet element assembly concerned, In an oxidizing atmosphere containing an oxidizing gas so that a protective layer may cover the first layer that covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned and a protective layer may have the second layer with less content of a rare earth element than the first layer concerned, It was formed by adjusting an oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time, and heat-treating a magnet element assembly.

[0017]

About a reason a rare earth permanent magnet obtained by the above-mentioned manufacturing method has sufficient corrosion resistance, this invention persons have guessed as follows. That is, a rare earth permanent magnet contains a rare earth element as the composing element. This rare earth element oxidizes very easily, and is easily eluted to an acidic solution. On the other hand, a rare earth permanent magnet obtained by a manufacturing method of this invention comes to have the first layer that a protective layer covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the second layer with less content of a rare earth element than the first layer that covers the first layer concerned. Thus, since the surface of a rare earth permanent magnet is covered with the second layer with less content of a rare earth element than the first layer, it is thought that the stability of a protective layer improves and corrosion resistance improves by this. It is thought

that its stability of a protective layer improves and its corrosion resistance improves also by this in order for a protective layer of the above-mentioned specific composition to have precise composition.

[0018]

In a manufacturing method of above-mentioned this invention, it is preferred to carry out acid cleaning of the magnet element assembly in the preceding paragraph of heat treatment. In the preceding paragraph of heat treatment mentioned above, since a deterioration layer and an oxidizing zone by processing formed on the magnet element assembly surface after the time of manufacture of a magnet element assembly or manufacture are removable by carrying out acid cleaning of the magnet element assembly, a desired oxide film can be formed with more sufficient accuracy.

[0019]

In a manufacturing method of this invention, it is preferred that a steam partial pressure makes an oxidizing atmosphere a steam atmosphere which is 10-2000 hPa. If it carries out like this, the first and the second layer which were mentioned above will be formed good, and the corrosion resistance of a rare earth permanent magnet will come to improve further.

[0020]

In a manufacturing method of this invention, when the above-mentioned processing time is made into 1 minute - 24 hours, it is more desirable. If it carries out like this, the first and the second layer which were mentioned above will come to be formed good, and also it becomes very difficult to produce characteristic degradation of a magnet element assembly by heat treatment etc.

[0021]

A rare earth permanent magnet of this invention is provided with a magnet element assembly containing a rare earth element, and a protective layer formed on the surface of the magnet element assembly concerned, A protective layer has the second layer that covers the first layer that contains oxygen and an element of magnet element assembly origin, covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and does not contain a rare earth element substantially.

[0022]

A magnet element assembly in which a rare earth permanent magnet of such this invention contains a rare earth element, Have a protective layer formed on the surface of the magnet element assembly concerned, and a protective layer contains an element which constitutes a main phase of oxygen and said magnet element assembly, It may be characterized by having the second layer that covers the first layer that covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and does not contain a rare earth element substantially.

[0023]

A rare earth permanent magnet of above-mentioned this invention has the fully outstanding corrosion resistance, and its thickness of a protective layer is uniform and excellent in dimensional accuracy. Since the above-mentioned specific protective layer is formed, it becomes possible to control degradation of performance at the time of manufacture and use, and to raise the reliability of a manufactured magnet of a rare earth permanent magnet of this invention.

[0024]

In a rare earth permanent magnet of this invention, a magnet element assembly contains transition elements other than a rare earth element and a rare earth element, It is preferred for the first layer to contain transition elements other than oxygen, a rare earth element, and a rare earth element, and for the second layer to contain transition elements other than oxygen and a rare earth element, and not to contain a rare earth element substantially. In a rare earth permanent magnet of this invention, this rare earth element is neodymium and it is preferred that the second layer does not contain neodymium substantially. As transition elements other than this rare earth element, iron and/or cobalt are preferred.

[0025]

A magnet element assembly in which a rare earth permanent magnet of this invention contains a rare earth element, It is good also considering having a protective layer formed on the surface of the magnet element assembly concerned, a protective layer covering the first layer that contains oxygen and an element of magnet element assembly origin, covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and content of a rare earth element having few second layer rather than the first layer concerned as a feature.

[0026]

It has a magnet element assembly containing a rare earth element, and a protective layer formed on the surface of the magnet element assembly concerned, It may be characterized by covering the first layer that a protective layer contains an element which constitutes a main phase of oxygen and a magnet element assembly, and covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and content of a rare earth element having few second layer rather than the first layer concerned. These rare earth permanent magnets have the fully outstanding corrosion resistance like a rare earth permanent magnet of this invention mentioned above, and their thickness of a protective layer is uniform and excellent in dimensional accuracy.

[0027]

Also in these rare earth permanent magnets, a magnet element assembly contains transition elements other than a rare earth element and a rare earth element, The first layer contains

transition elements other than oxygen, a rare earth element, and a rare earth element, and the second layer contains transition elements other than oxygen and a rare earth element, and it is preferred that there is less content of a rare earth element than the first layer. In particular, a rare earth element is neodymium and it is more preferred that content of neodymium has few said second layers than said first layer.

[0028]

As for the total thickness (sum total of thickness of the first layer, and thickness of the second layer) of the first layer and said second layer, in a rare earth permanent magnet of this invention, it is preferred that it is 0.1-20 micrometers.

[0029]

A manufacturing method of other rare earth permanent magnets of this invention, An acid cleaning process of being a manufacturing method of a rare earth permanent magnet which heat-treats a magnet element assembly containing a rare earth element, and forms a protective layer on the surface of the magnet element assembly concerned, and carrying out acid cleaning of the magnet element assembly, It is good also considering having a heat treatment process which heat-treats a magnet element assembly after acid cleaning in an oxidizing atmosphere containing a oxidizing gas as a feature. As for such a heat treatment process, it is preferred to carry out following an acid cleaning process, and it is more preferred to carry out immediately after acid cleaning.

[0030]

By performing such an acid cleaning process, many unevenness and oxidizing zones, and a damaged layer which the magnet element assembly surface has are removed, and the surface is made to clarification. Thereby, in a heat treatment process after acid cleaning, a desired oxide film can be formed with more sufficient accuracy.

[0031]

In particular, in an acid cleaning process, after sintering, when carrying out acid cleaning of the magnet element assembly containing a raw portion, a rare earth rich layer which oozed out on the surface from an inside of a magnet element assembly at the time of sintering, and remains in many cases can be removed. For this reason, it is effective for especially forming a desired oxide film.

[Effect of the Invention]

[0032]

According to this invention, a rare earth permanent magnet which has the fully outstanding corrosion resistance, and a manufacturing method for the same can be provided.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0033]

Hereafter, the suitable embodiment of this invention is described in detail, referring to drawings

if needed. Among a drawing, to the same element, it supposes that identical codes are attached and the overlapping explanation is omitted. Especially physical relationship, such as four directions, shall be based on the physical relationship shown in a drawing, unless it refuses. The rate of a proportion of a drawing is not restricted to the ratio of a graphic display.

[0034]

Drawing 1 is a pattern perspective view showing one embodiment of the rare earth permanent magnet of this invention, and drawing 2 is the figure which expressed typically the section which appears when an I-I line cuts the rare earth permanent magnet of drawing 1. As shown in drawing 1 and 2, the rare earth permanent magnet 1 of this embodiment comprises the magnet element assembly 3 and the protective layer 5 which covers the whole surface of this magnet element assembly 3, and is formed.

[0035]

(Magnet element assembly)

The magnet element assembly 3 is a permanent magnet containing a rare earth element. In this case, a rare earth element means the scandium (Sc) belonging to the 3rd fellows of the long period type periodic table, yttrium (Y), and a lanthanoids. To a lanthanoids, for example A lanthan (La), cerium (Ce), PURASEOJIUMU (Pr), neodymium (Nd), samarium (Sm), Europium (Eu), gadolinium (Gd), TERUBINIUMU (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), a thulium (Tm), an ytterbium (Yb), lutetium (Lu), etc. are contained.

[0036]

The thing made to contain as a component of the magnet element assembly 3 combining the above-mentioned rare earth element and transition elements other than a rare earth element can be illustrated. In this case, at least a kind of element chosen from the group which consists of Nd, Sm, Dy, Pr, Ho, and Tb as a rare earth element is preferred, It is more suitable if at least a kind of element chosen from the group which becomes these elements from La, Ce, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, and Y is contained further.

[0037]

As transition elements other than a rare earth element, iron (Fe), cobalt (Co), Titanium (Ti) and vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), At least a kind of element chosen from the group which consists of nickel (nickel), copper (Cu), a zirconium (Zr), niobium (Nb), molybdenum (Mo), hafnium (Hf), tantalum (Ta), and tungsten (W) is preferred, and Fe and/or Co are more preferred.

[0038]

More specifically as a component of the magnet element assembly 3, the thing of a R-Fe-B system or a R-Co system can be illustrated. In the former component, the rare earth element which used Nd as the main ingredients as R is preferred, and the rare earth element which used Sm as the main ingredients as R is preferred in the latter component.

[0039]

Especially as a component of the magnet element assembly 3, the component of a R-Fe-B system is preferred. Such a material has a main phase of the crystal structure of a pyramidal quadratic system substantially, and has a rare earth rich phase with a high blending ratio of a rare earth element, and a ***** phase with a high blending ratio of a boron atom into the grain boundary portion of this main phase. These rare earth rich phases and a ***** phase are nonmagnetic phases which do not have magnetism, and 0.5-50 volume % content of such a nonmagnetic phase is usually done into magnet constitution material. The particle diameter of a main phase is usually about 1-100 micrometers.

[0040]

In the component of such a R-Fe-B system, it is desirable in the content of a rare earth element being 8-40atom%. When the content of a rare earth element is less than eight atom %, it is in the tendency for the crystal structure of a main phase to turn into the almost same crystal structure as alpha iron, and for holding power (iHc) to become small. On the other hand, if 40 atom % is exceeded, a rare earth rich phase will be formed too much, and it is in the tendency for a residual magnetic flux density (Br) to become small.

[0041]

The content of Fe is preferred in it being 42-90atom%. When a residual magnetic flux density becomes it small that the content of Fe is less than 42 atom % and 90 atom % is exceeded, it is in the tendency for holding power to become small. The content of B is preferred in it being 2-28atom%. Rhombohedron structure is it easy to be formed that the content of B is less than two atom %, and when holding power is in the tendency which becomes small and exceeds 28 atom % by this, a ***** phase is formed too much and it is in the tendency for a residual magnetic flux density to become small by this.

[0042]

In the component mentioned above, a part of Fe in a R-Fe-B system may be replaced by Co. Thus, if a part of Fe is replaced by Co, temperature characteristics can be raised, without reducing magnetic properties. In this case, as for the amount of substitution of Co, it is desirable to consider it as the grade which does not become larger than the content of Fe. When Co content exceeds a Fe content, it is in the tendency for the magnetic properties of the magnet element assembly 3 to become small.

[0043]

A part of B in the above-mentioned component may be replaced by elements, such as carbon (C) Lynn (P), sulfur (S), or copper (Cu). Thus, by replacing a part of B, manufacture of a magnet element assembly becomes easy, and also reduction of a manufacturing cost can be aimed at. At this time, as for the amount of substitution of these elements, it is desirable to consider it as the quantity which does not influence magnetic properties substantially, and it is

preferred that below four atom % carries out to a composition atom total amount.

[0044]

It adds from a viewpoint of aiming at improvement in holding power, reduction of a manufacturing cost, etc. to the above-mentioned composition, Aluminum (aluminum), titanium (Ti), and vanadium (V), chromium (Cr), Manganese (Mn), bismuth (Bi), niobium (Nb), tantalum (Ta), Elements, such as molybdenum (Mo), tungsten (W), antimony (Sb), germanium (germanium), tin (Sn), a zirconium (Zr), nickel (nickel), silicon (Si), gallium (Ga), copper (Cu), and hafnium (Hf), may be added. Also as for these additions, it is preferred to consider it as the range which does not have on magnetic properties, and it is preferred that below ten atom % carries out to the total amount of a composition atom. In addition, as an ingredient mixed unescapable, oxygen (O), nitrogen (N), carbon (C), calcium (Ca), etc. can be considered. These may be contained in the quantity below a three atom % grade to the total amount of a composition atom.

[0045]

The magnet element assembly 3 which has such composition can be manufactured with powder-metallurgy processing. In this method, the alloy which has a desired presentation first by publicly known alloy manufacturing processes, such as a casting process and the strip cast method, is produced. Next, after grinding this alloy so that it may become the particle diameter of 10-100 micrometers using coarse crushers, such as a jaw crusher, BURAUUMIRU, and a stamp mill, it is made to become the particle diameter of 0.5-5 micrometers with pulverizing mills, such as a jet mill and attritor. In this way, the obtained powder is fabricated by the pressure of $0.5-5\text{t}/\text{cm}^2$ in the magnetic field which has the magnetic field intensity of 600 or more kA/m preferably.

[0046]

Then, preferably, in an inert gas atmosphere or a vacuum after making the acquired Plastic solid sinter at 1000-1200 ** for 0.5 to 10 hours, it is quenched. Heat treatment of 1 to 5 hours is performed to this sintered compact at 500-900 ** among an inert gas atmosphere or a vacuum, the shape (practical use shape) of a request of a sintered compact is processed into it if needed, and the magnet element assembly 3 is obtained.

[0047]

Thus, to the obtained magnet element assembly 3, it is preferred that acid cleaning is given further. That is, it is preferred that acid cleaning is given to the surface of the magnet element assembly 3 in the preceding paragraph of heat treatment mentioned later.

[0048]

As acid used by acid cleaning, nitric acid is preferred. When performing plating treatment to common steel materials, acid of non-oxidizing qualities, such as chloride and sulfuric acid, is used in many cases. However, if it processes like the magnet element assembly 3 in this

embodiment using these acid when the magnet element assembly 3 contains a rare earth element, occlusion of the hydrogen generated with acid will be carried out to the surface of the magnet element assembly 3, an occlusion part will embrittle, and it will be generated by a lot of powdered non-melted objects. As for this powdered non-melted object, it is preferred not to make an acid cleaning treating solution contain acid of the non-oxidizing quality mentioned above in order to cause ***** after a surface treatment, a defect, and poor adhesion. Therefore, it is preferred to use nitric acid which is acid of an oxidizing quality with little generating of hydrogen.

[0049]

It is preferred for the dissolved amount of the surface of the magnet element assembly 3 by such acid cleaning that not less than 5 micrometers shall be 10-15 micrometers preferably with average thickness from the surface. By removing thoroughly the surface deterioration layer and oxidizing zone by processing of the magnet element assembly 3, a desired oxide film can be formed with more sufficient accuracy by heat treatment mentioned later.

[0050]

1 N or less of nitric acid concentration of the treating solution used for acid cleaning is 0.5 N or less especially preferably. When nitric acid concentration is too high, there is a tendency for the dissolution rate of the magnet element assembly 3 to be very quick, for control of a dissolved amount to become difficult, especially for variation to become large in extensive processing like barrel processing, and for maintenance of the dimensional accuracy of a product to become difficult. When nitric acid concentration is too low, there is a tendency for dissolved amounts to run short. For this reason, as for nitric acid concentration, it is preferred to consider it as 1 N or less, and it is preferred to consider it as 0.5-0.05 N especially. The dissolved amount of Fe at the time of the end of processing shall be about 1-10 g/l.

[0051]

It is preferred to carry out washing which uses an ultrasonic wave for the magnet element assembly 3 which performed acid cleaning in order to remove thoroughly a little non-melted objects and a remains acid component from the surface. As for this ultrasonic cleaning, it is preferred to carry out in pure water with very few chloride ions on the surface of the magnet element assembly 3 made to generate rust. Same rinsing may be performed if needed in the above-mentioned ultrasonic-cleaning order and each process of acid cleaning.

[0052]

(Protective layer)

The protective layer 5 is provided with the following.

The first layer 5a that contains the element and oxygen of the magnet element assembly 3 origin, covers the magnet element assembly 3 and contains a rare earth element.

The second layer 5b that covers the first layer 5a concerned and does not contain a rare earth

element substantially.

Here, the element of the magnet element assembly 3 origin is a component of the magnet element assembly 3, transition elements other than a rare earth element and a rare earth element may be contained at least, and B, Bi, Si, aluminum, etc. may be contained further. applying the protective layer 5 on the magnet element assembly 3, or sticking **** -- etc. -- it is not what was carried out, but is magnet element assembly 3 the very thing's oxidizing, and changing, and consists of an element which appears on the magnet element assembly 3. Therefore, although the new metallic element which does not constitute a magnet element assembly is not contained in the protective layer 5, nonmetallic elements, such as oxygen and nitrogen, may be contained.

[0053]

The first layer 5a contains the element and oxygen of the magnet element assembly 3 origin including a rare earth element, and, more specifically, contains transition elements other than oxygen, a rare earth element, and a rare earth element. When the component of the magnet element assembly 3 is a thing of a R-Fe-B system, a transition element may use Fe as the main ingredients, and may contain Co etc. with the presentation of the component.

[0054]

Although the second layer 5b contains the element and oxygen of the magnet element assembly 3 origin, it does not contain a rare earth element substantially. More specifically, the second layer 5b contains transition elements other than oxygen and a rare earth element. When the component of the magnet element assembly 3 is a thing of a R-Fe-B system, a transition element may use Fe as the main ingredients, and may contain Co etc. with the presentation of the component.

[0055]

The content of each component of the first layer 5a and the second layer 5b can be checked using publicly known component-analysis methods, such as EPMA (X-ray microanalyser method), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), AES (Auger electron spectroscopy), or EDS (energy dispersion type X-ray fluorescent spectroscopy).

[0056]

Here, the mode from which a rare earth element is not detected as a mode which does not contain a rare earth element substantially by EPMA, XPS, AES, or EDS mentioned above can be considered.

[0057]

The protective layer 5 adjusts a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time, and is formed by heat-treating the magnet element assembly 3 (heating) so that it may become the composition which the protective layer 5 mentioned above in the oxidizing atmosphere containing a oxidizing gas. It is preferred to

adjust a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and three conditions of processing time in the case of this heat treatment.

[0058]

Here, especially if an oxidizing atmosphere is the atmosphere containing a oxidizing gas, it will not be limited, but it is an atmosphere by which oxidation of the atmosphere, oxygen environment (preferably oxygen tension adjustment atmosphere), a steam atmosphere (preferably steam part pressure adjustment atmosphere), etc. is promoted, for example. Oxygen, a steam, etc. are mentioned although not limited especially as a oxidizing gas. For example, the oxygen density of oxygen environment is 0.1% or more of atmosphere, and inactive gas lives together with oxygen in the atmosphere. Nitrogen is mentioned as this inactive gas. That is, there is atmosphere which consists of oxygen and inactive gas as a mode of oxygen environment. For example, a steam partial pressure is not less than 10-hPa atmosphere a steam atmosphere, and inactive gas lives together with the steam in the atmosphere. Nitrogen is mentioned as this inactive gas and there is atmosphere which consists of a steam and inactive gas as a mode of a steam atmosphere. It is desirable from the ability to form a protective layer more simply by making an oxidizing atmosphere into a steam atmosphere. As an oxidizing atmosphere, the atmosphere containing oxygen, a steam, and inactive gas is also mentioned.

[0059]

When adjusting the above-mentioned conditions, correlation with the composition of the protective layer 5 and at least one condition in a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and processing time is searched for first. Next, based on the correlation, a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time are adjusted in the case of heat treatment so that the protective layer 5 may serve as the above-mentioned specific composition.

[0060]

At this time, as for treatment temperature, it is preferred to be adjusted from the range of 200-550 **, and it is more preferred to be adjusted from the range which is 250-500 **. When treatment temperature exceeds the above-mentioned upper limit, there is a tendency for magnetic properties to deteriorate and there is a tendency it to become difficult to form a desired oxide film as it is less than another side and the above-mentioned lower limit.

[0061]

As for processing time, it is preferred to be adjusted from the range of 1 minute - 24 hours, and it is more preferred to be adjusted from the range of 5 minutes - 10 hours. When processing time exceeds the above-mentioned upper limit, there is a tendency for magnetic properties to deteriorate and there is a tendency it to become difficult to form a desired oxide film as it is less than another side and the above-mentioned lower limit.

[0062]

Here, when an oxidizing atmosphere is a steam atmosphere, correlation with the composition of the protective layer 5, and a steam partial pressure, treatment temperature and processing time is searched for first. Next, based on the correlation, a steam partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time are adjusted in the case of heat treatment so that the protective layer 5 may serve as the above-mentioned specific composition.

[0063]

In this case, as for treatment temperature and processing time, it is preferred to be adjusted from within the limits mentioned above. As for a steam partial pressure, it is preferred to be adjusted from the range of 10-2000 hPa. It is in the tendency which cannot become the two-layer structure which the protective layer 5 mentioned above as a steam partial pressure is less than 10 hPa easily. On the other hand, when exceeding 2000 hPa, since it is high voltage, an equipment configuration becomes complicated, and also it is in the tendency for becoming easy to produce dew condensation etc. and workability to worsen.

[0064]

As for the total thickness of the first layer 5a and the second layer 5b, it is preferred that it is larger than 0.1 micrometer, and it is more preferred that it is 1 micrometers or more. The tendency which becomes difficult has formation of the protective layer which has two-layer structure as this total thickness is 0.1 micrometer or less. On the other hand, as for the total thickness of the first layer 5a and the second layer 5b, it is preferred that it is less than 20 micrometers, and it is more preferred that it is 5 micrometers or less. It is in the tendency for formation of an oxide film to become difficult for this total thickness to be not less than 20 micrometers, or for magnetic properties to fall.

[0065]

As for the thickness of the second layer 5b, it is preferred that it is not less than 5 nm. Since thickness becomes it thin that this thickness is less than 5 nm too much, there is a tendency which becomes insufficient [the depressor effect of corrosion].

[0066]

As mentioned above, although the rare earth permanent magnet 1 concerning a suitable embodiment and a manufacturing method for the same were explained, a rare earth permanent magnet of this invention and a manufacturing method for the same are not limited to the embodiment mentioned above, but may change suitably in the range which does not deviate from the meaning.

[0067]

First, in the embodiment mentioned above, although the first and the second layer 5a and 5b were formed as the protective layer 5, the protective layer which does not necessarily need to

form the protective layer of such a two-layer structure, for example, consists of an oxide film of structure further by heat treatment may be formed. As especially mentioned above, in carrying out acid cleaning in the preceding paragraph of heat treatment, even if it is a protective layer of such one layer system, it is in the tendency for sufficient corrosion resistance to be acquired.

[0068]

When forming the protective layer of two-layer structure like the above-mentioned embodiment, the second layer containing a rare earth element may be formed. However, in order to fully secure the corrosion resistance by a protective layer in this case, the second layer requires that there should be less content of a rare earth element than the first layer. In particular, the content of the rare earth element of the second layer is preferred in it being below half of the content of the rare earth element of the first layer, and more preferred in the content of the rare earth element in the second layer being below 1 mass %. If it has such composition, even if it is a case where the second layer contains a rare earth element, sufficient corrosion resistance will come to be acquired.

[0069]

Although the acid cleaning before heat treatment performed the sintered compact in the embodiment mentioned above to the magnet element assembly produced by processing desired shape (practical use shape), It is not necessarily limited to this but may carry out to the state 3 of the obtained sintered compact as it is, i.e., the magnet element assembly of a raw state, and the magnet element assembly 3 including the surface of a raw state. The rare earth rich phase which oozes out easily from the inside of a magnet element assembly at the time of sintering is not removed by processing, but the rare earth rich phase has remained on the surface, and an unprocessed part is in the tendency which is easy to be corroded. Then, the surface can be defecated the same with these becoming removable and receiving a processed surface by carrying out acid cleaning to this raw side.

[Example]

[0070]

Hereafter, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited to these examples.

[0071]

(Example 1)

With powder-metallurgy processing, the presentation produced the ingot which is 14.7Nd-77.6Fe-1.6Co-6.1B (a number expresses atomic percent.), and carried out coarse grinding of this. Then, jet mill grinding by inactive gas was performed, and impalpable powder with a mean particle diameter of about 3.5 micrometers was obtained. It was filled up with the obtained impalpable powder in the metallic mold, and it was fabricated all over the magnetic field. Subsequently, heat treatment after sintering was performed in the vacuum, and the sintered

compact was obtained. The obtained sintered compact was cut down and processed into the 20mmx10mmx2mm size, barrel finishing was performed further, and the magnet element assembly into which practical use shape was processed was obtained.

[0072]

Next, the obtained magnet element assembly was immersed for 2 minutes into 2% HNO_3 solution, and ultrasonic rinsing was performed after that.

[0073]

Heat treatment for 10 minutes was performed for the magnet element assembly which gave acid cleaning (acid treatment) as mentioned above at 450 ** among a nitrogen atmosphere with a steam partial pressure of 475 hPa, the protective layer was formed, and the rare earth permanent magnet was obtained.

[0074]

The focused-ion-beam-working device was used for the fracture surface of the rare earth permanent magnet which the protective layer formed on the surface of a magnet element assembly as mentioned above, the processing section was produced, and the membrane structure near the surface was observed with the scanning electron microscope. S-4700 by Hitachi, Ltd. was used for the scanning electron microscope. The photograph which expanded some electron microscope photographs of drawing 3 for the acquired electron microscope photograph to drawing 3 is shown in drawing 4.

[0075]

In drawing 3 and 4, the white layer was the platinum-palladium membrane for analysis, it is the white layer bottom and it was checked that the second layer of 100 nm of average thickness forms in the outermost surface of a rare earth permanent magnet. It was checked that the first layer of 3 micrometers of average thickness forms in the second layer bottom. Forming the first layer on a magnet element assembly, and forming the second layer on the first layer was checked so that drawing 3 might also show.

[0076]

Next, this rare earth permanent magnet is flake-ized using a focused-ion-beam-working device, The membrane structure near the surface was observed with the transmission electron microscope (JEOL 3010 [JEM-]), and EDS (VoyagerIII made from Noraan Instruments) analyzed the element contained in the first layer and second layer. As a result, Nd, Fe, and O were detected as main ingredients from the first layer, Fe and O were detected from the second layer of the outermost superficial layer, and Nd was not detected.

[0077]

The pressure cooker test was done about the obtained rare earth permanent magnet. The test condition was considered as neglect under the environment of 120 **, 0.2MPa, and 100%RH for 100 hours. As a result, the exterior change by examination was not accepted and change of

the magnetic flux before and behind an examination was not accepted, either.

[0078]

After magnetizing the obtained rare earth permanent magnet, it was immersed in automatic transmission Froude (ATF) for hybrid cars of marketing which added 0.2% of water, and the examination neglected at 150 ** for 1000 hours was done (ATF immersion test). And when the magnet after an examination was magnetized again and magnetic flux was measured, 1.0% of magnetic flux degradation was seen to examination before.

[0079]

(Example 2)

Except having heat-treated at 350 ** under the oxidizing atmosphere of 7% of an oxygen density for 13 minutes, the rare earth permanent magnet which has a protective layer like Example 1 was manufactured.

[0080]

As a result of observing the obtained rare earth permanent magnet like Example 1, it was checked that the protective layer which equips this order with the first layer whose average thickness is 0.9 micrometer, and the second layer whose average thickness is 60 nm is formed on the surface of a magnet element assembly. As a result of analyzing this protective layer like Example 1, Nd, Fe, and O were detected as main ingredients from the first layer, Fe and O were detected from the second layer, and Nd was not detected.

[0081]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth permanent magnet, it was checked that magnetic flux degradation of a rare earth permanent magnet is very as small as 0.2%.

[0082]

(Example 3)

Except having heat-treated at 390 ** under the oxidizing atmosphere of 7% of an oxygen density for 7 minutes, the rare earth permanent magnet which has a protective layer like Example 1 was manufactured.

[0083]

As a result of observing the obtained rare earth permanent magnet like Example 1, it was checked that the protective layer which equips this order with the first layer whose average thickness is 1 micrometer, and the second layer whose average thickness is 70 nm is formed on the surface of a magnet element assembly. As a result of analyzing this protective layer like Example 1, Nd, Fe, and O were detected as main ingredients from the first layer, Fe and O were detected from the second layer, and Nd was not detected.

[0084]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth

permanent magnet, it was checked that magnetic flux degradation of a rare earth permanent magnet is very as small as 0.3%.

[0085]

(Example 4)

Except having heat-treated at 410 ** under the oxidizing atmosphere of 0.5% of an oxygen density for 10 minutes, the rare earth permanent magnet which has a protective layer like Example 1 was manufactured.

[0086]

As a result of observing the obtained rare earth permanent magnet like Example 1, it was checked that the protective layer which equips this order with the first layer whose average thickness is 1.5 micrometers, and the second layer whose average thickness is 50 nm is formed on the surface of a magnet element assembly. As a result of analyzing this protective layer like Example 1, Nd, Fe, and O were detected as main ingredients from the first layer, Fe and O were detected from the second layer, and Nd was not detected.

[0087]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth permanent magnet, it was checked that magnetic flux degradation of a rare earth permanent magnet is very as small as 0.3%.

[0088]

(Example 5)

Except having heat-treated at 410 ** under the oxidizing atmosphere of 21% of an oxygen density for 10 minutes, the rare earth permanent magnet which has a protective layer like Example 1 was manufactured.

[0089]

As a result of observing the obtained rare earth permanent magnet like Example 1, it was checked that the protective layer which equips this order with the first layer whose average thickness is 2.1 micrometers, and the second layer whose average thickness is 100 nm is formed on the surface of a magnet element assembly. As a result of analyzing this protective layer like Example 1, Nd, Fe, and O were detected as main ingredients from the first layer, Fe and O were detected from the second layer, and Nd was not detected.

[0090]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth permanent magnet, it was checked that magnetic flux degradation of a rare earth permanent magnet is very as small as 0.2%.

[0091]

(Example 6)

Except having heat-treated at 500 ** under the oxidizing atmosphere of 7% of an oxygen

density for 10 minutes, the rare earth permanent magnet which has a protective layer like Example 1 was manufactured.

[0092]

As a result of observing the obtained rare earth permanent magnet like Example 1, it was checked that the protective layer which equips this order with the first layer whose average thickness is 5 micrometers, and the second layer whose average thickness is 300 nm is formed on the surface of a magnet element assembly. As a result of analyzing this protective layer like Example 1, Nd, Fe, and O were detected as main ingredients from the first layer, Fe and O were detected from the second layer, and Nd was not detected.

[0093]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth permanent magnet, it was checked that magnetic flux degradation of a rare earth permanent magnet is very as small as 0.3%.

[0094]

(Example 7)

Except having heat-treated at 390 ** for 10 minutes under the with the oxygen density of 0.5%, and a steam partial pressure of 74 hPa oxidizing atmosphere, the rare earth permanent magnet which has a protective layer like Example 1 was manufactured.

[0095]

As a result of observing the obtained rare earth permanent magnet like Example 1, it was checked that the protective layer which equips this order with the first layer whose average thickness is 1.7 micrometers, and the second layer whose average thickness is 100 nm is formed on the surface of a magnet element assembly. As a result of analyzing this protective layer like Example 1, Nd, Fe, and O were detected as main ingredients from the first layer, Fe and O were detected from the second layer, and Nd was not detected.

[0096]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth permanent magnet, it was checked that magnetic flux degradation of a rare earth permanent magnet is very as small as 0.2%.

[0097]

(Example 8)

Except having heat-treated at 390 ** for 10 minutes under the with the oxygen density of 0.5%, and a steam partial pressure of 12 hPa oxidizing atmosphere, the rare earth permanent magnet which has a protective layer like Example 1 was manufactured.

[0098]

As a result of observing the obtained rare earth permanent magnet like Example 1, it was checked that the protective layer which equips this order with the first layer whose average

thickness is 1.4 micrometers, and the second layer whose average thickness is 80 nm is formed on the surface of a magnet element assembly. As a result of analyzing this protective layer like Example 1, Nd, Fe, and O were detected as main ingredients from the first layer, Fe and O were detected from the second layer, and Nd was not detected.

[0099]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth permanent magnet, it was checked that magnetic flux degradation of a rare earth permanent magnet is very as small as 0.2%.

[0100]

(Example 9)

Except having heat-treated at 400 ** under the oxidizing atmosphere with a steam partial pressure of 2000 hPa for 10 minutes, the rare earth permanent magnet which has a protective layer like Example 1 was manufactured.

[0101]

As a result of observing the obtained rare earth permanent magnet like Example 1, it was checked that the protective layer which equips this order with the first layer whose average thickness is 1.8 micrometers, and the second layer whose average thickness is 120 nm is formed on the surface of a magnet element assembly. As a result of analyzing this protective layer like Example 1, Nd, Fe, and O were detected as main ingredients from the first layer, Fe and O were detected from the second layer, and Nd was not detected.

[0102]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth permanent magnet, it was checked that magnetic flux degradation of a rare earth permanent magnet is very as small as 0.3%.

[0103]

(Example 10)

Except having heat-treated at 330 ** under the oxidizing atmosphere of 7% of an oxygen density for 10 minutes, the rare earth permanent magnet which has a protective layer like Example 1 was manufactured.

[0104]

The structure near [in the obtained rare earth permanent magnet] the surface was analyzed by depth direction analysis by Auger electron spectroscopy. SAM680 by the ULVAC phi company was used for Auger electron spectroscopy. The result checked that the second layer from which Nd is not detected from the surface including Fe and O by 16-nm Fukushima was formed, and the first layer containing Nd, Fe, and O was formed in 0.4 micrometer of these second layer bottoms.

[0105]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth permanent magnet, it was checked that magnetic flux degradation of a rare earth permanent magnet is very as small as 0.2%.

[0106]

(Example 11)

Except having heat-treated at 290 ** under the oxidizing atmosphere of 21% of an oxygen density for 10 minutes, the rare earth permanent magnet which has a protective layer like Example 1 was manufactured.

[0107]

The membrane structure near [in the obtained rare earth permanent magnet] the surface was analyzed by the same method as Example 10. The result checked that the second layer from which Nd is not detected from the surface including Fe and O by 10-nm Fukashi was formed, and the first layer containing Nd, Fe, and O was formed in 0.1 micrometer of these second layer bottoms.

[0108]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth permanent magnet, it was checked that magnetic flux degradation of a rare earth permanent magnet is very as small as 0.3%.

[0109]

(Example 12)

With powder-metallurgy processing, the presentation produced the ingot which is 14.7Nd-77.6Fe-1.6Co-6.1B (a number expresses atomic percent.), and carried out coarse grinding of this. Then, jet mill grinding by inactive gas was performed, and impalpable powder with a mean particle diameter of about 3.5 micrometers was obtained. It was filled up with the obtained impalpable powder in the metallic mold, and it was fabricated all over the magnetic field. Subsequently, heat treatment after sintering was performed in the vacuum, and the magnet element assembly of the 70mmx15mmx6mm size was obtained.

[0110]

Next, the obtained magnet element assembly was immersed for 2 minutes into 2%HNO₃ solution, without machining it, and ultrasonic rinsing was performed after that.

[0111]

The magnet element assembly which gave acid cleaning (acid treatment) as mentioned above was heat-treated in [400 **] 10 minutes in the atmosphere, the protective layer was formed, and the rare earth permanent magnet was obtained.

[0112]

When the obtained rare earth permanent magnet was observed like Example 1, it turned out that a 1.5-micrometer oxide layer is formed on the surface of a magnet element assembly.

[0113]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth permanent magnet, the exterior change by examination was not accepted but it was checked that magnetic flux degradation after an examination is very as small as 0.1%.

[0114]

(Comparative example 1)

After producing a magnet element assembly like Example 1, acid cleaning by HNO_3 solution was given to this magnet element assembly 2%.

[0115]

This magnet element assembly was observed with the scanning electron microscope like Example 1. The photograph which expanded some electron microscope photographs of drawing 5 for the acquired electron microscope photograph to drawing 5 is shown in drawing 6. In drawing 5 and 6, a white layer is the platinum-palladium membrane for analysis, and the magnet element assembly was checked by the white layer bottom.

[0116]

Next, the pressure cooker test was done like Example 1 to the obtained magnet element assembly, without performing heat treatment in a steam atmosphere. The result checked 2.1% of magnetic flux degradation, while appearance changed from silver black.

[0117]

After magnetizing the obtained magnet element assembly, when the same ATF immersion test as Example 1 was done, the magnet after an examination was magnetized again and magnetic flux was measured, in the magnet of this comparative example 1, 7.5% of magnetic flux degradation was seen as compared with examination before. Thus, with the magnet of Example 1, to only 1.0% of magnetic flux degradation having been seen before and after the ATF immersion test, 7.5% of magnetic flux degradation was seen, and it was checked with the magnet of the comparative example 1 that this magnet has very large magnetic flux degradation after an ATF immersion test.

(Comparative example 2)

Except having heat-treated at 200 ** for 10 minutes under the with the oxygen density of 7.0%, and a steam partial pressure of 0.5 hPa oxidizing atmosphere, the rare earth permanent magnet which has a protective layer like Example 1 was manufactured.

[0118]

As a result of observing the obtained rare earth permanent magnet like Example 1, it was checked that the protective layer which average thickness becomes only from the single layer which is 20 nm is formed on the surface of a magnet element assembly. As a result of analyzing this protective layer like Example 1, Nd, Fe, and O were detected as main ingredients.

[0119]

When the pressure cooker test was done like Example 1 about the obtained rare earth permanent magnet, it was checked that magnetic flux degradation of a rare earth permanent magnet is 0.4%.

[0120]

After magnetizing the obtained magnet element assembly, when the same ATF immersion test as Example 1 was done, the magnet after an examination was magnetized again and magnetic flux was measured, in the magnet of this comparative example 1, 4.7% of magnetic flux degradation was seen as compared with examination before. Thus, with the magnet of Example 1, to only 1.0% of magnetic flux degradation having been seen before and after the ATF immersion test, 4.7% of magnetic flux degradation was seen, and it was checked with the magnet of the comparative example 2 that this magnet has very large magnetic flux degradation after an ATF immersion test.

[Brief Description of the Drawings]

[0121]

[Drawing 1] It is an outline perspective view showing one embodiment of the rare earth permanent magnet of this invention.

[Drawing 2] It is an outline sectional view showing one embodiment of the rare earth permanent magnet of this invention.

[Drawing 3] It is an electron microscope photograph of the rare earth permanent magnet of Example 1.

[Drawing 4] It is the electron microscope photograph to which a part of drawing 3 was expanded.

[Drawing 5] It is an electron microscope photograph of the rare earth permanent magnet of the comparative example 1.

[Drawing 6] It is the electron microscope photograph to which a part of drawing 5 was expanded.

[Description of Notations]

[0122]

1 [-- The first layer, 5b / -- The second layer.] -- A rare earth permanent magnet, 3 -- A magnet element assembly, 5 -- A protective layer, 5a

[Translation done.]

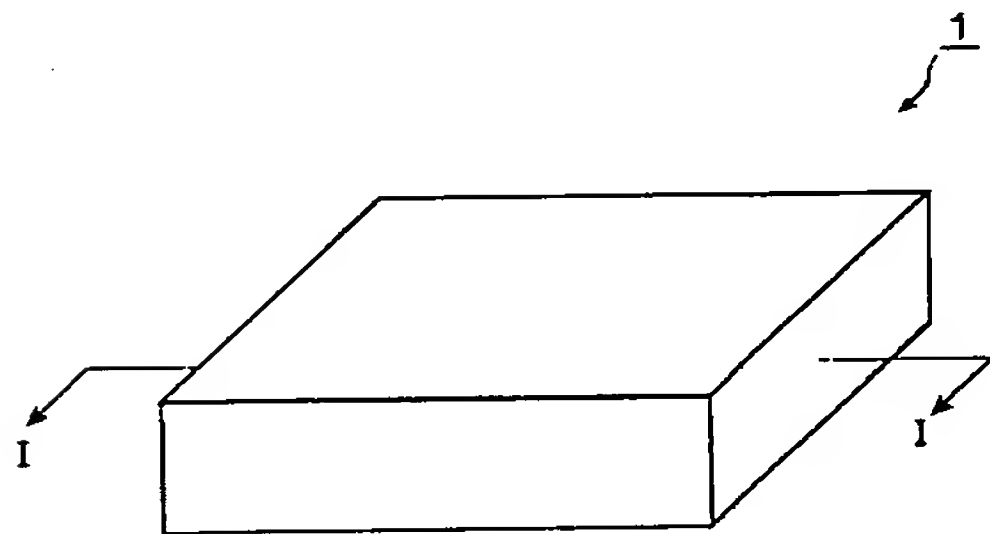
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

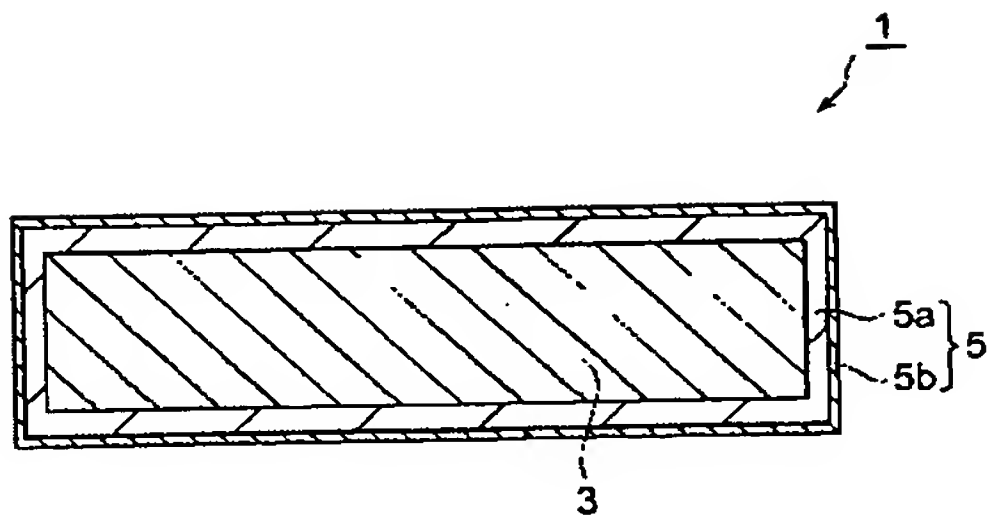
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

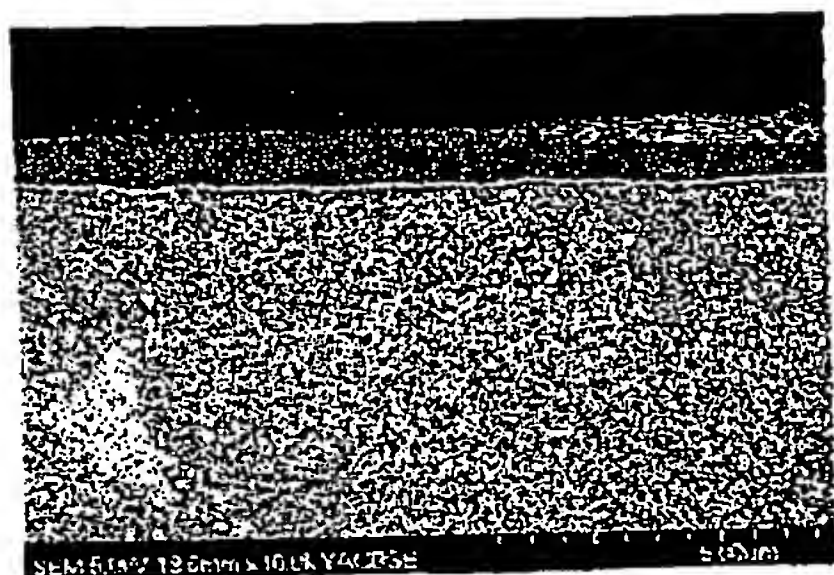
[Drawing 1]



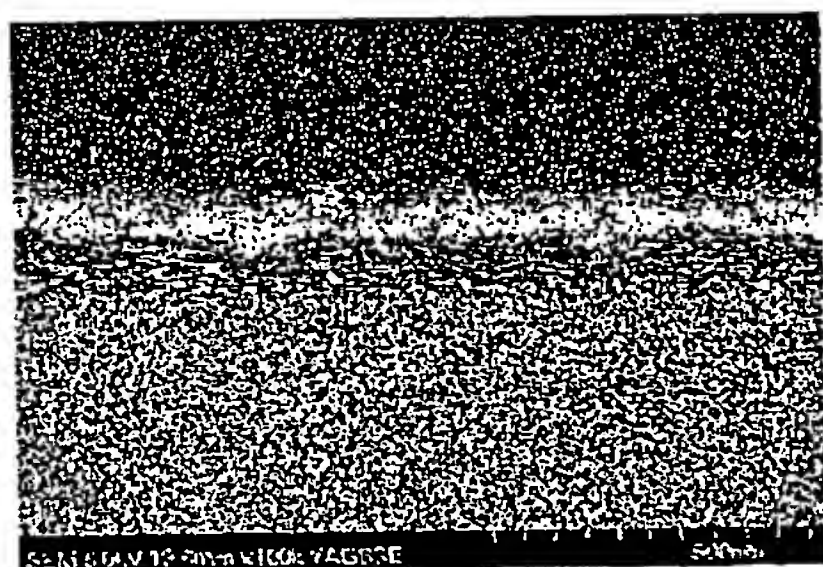
[Drawing 2]



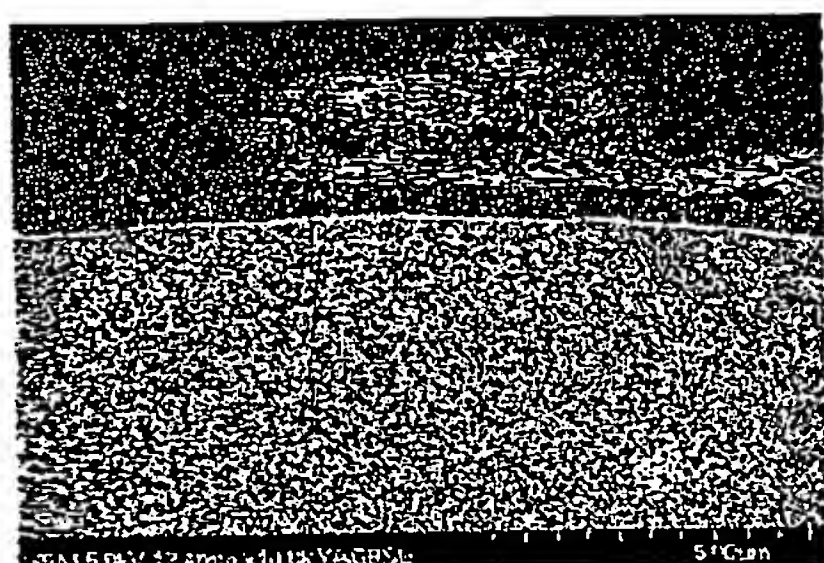
[Drawing 3]



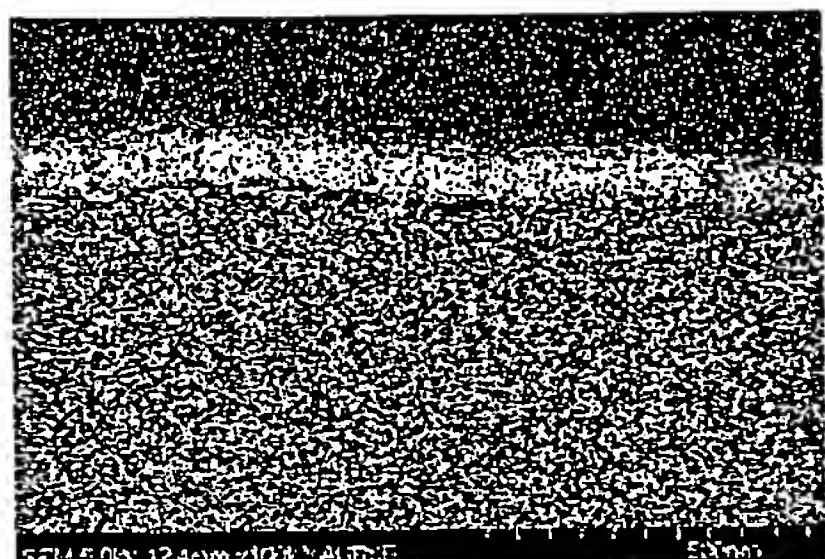
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4029095号

(P4029095)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.

F 1

H 0 1 F 41/02 (2008.01)

H 0 1 F 41/02 G

H 0 1 F 1/053 (2008.01)

H 0 1 F 1/04 A

H 0 1 F 7/02 (2008.01)

H 0 1 F 7/02 E

B 2 2 F 3/24 (2008.01)

H 0 1 F 7/02 Z

C 2 2 C 19/07 (2008.01)

B 2 2 F 3/24 J

請求項の数 10 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-105008 (P2005-105008)
 (22) 出願日 平成17年3月31日(2005.3.31)
 (65) 公開番号 特開2006-210864 (P2006-210864A)
 (43) 公開日 平成18年8月10日(2006.8.10)
 審査請求日 平成17年8月26日(2005.8.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-103913 (P2004-103913)
 (32) 優先日 平成16年3月31日(2004.3.31)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-377336 (P2004-377336)
 (32) 優先日 平成16年12月27日(2004.12.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003067
 T D K株式会社
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100092657
 弁理士 寺崎 史朗
 (74) 代理人 100129296
 弁理士 青木 博昭
 (72) 発明者 三輪 将史
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
 D K株式会社内
 (72) 発明者 萩原 淳
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
 D K株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類磁石及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希土類元素を含有する磁石素体を熱処理して、当該磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、

前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を前記保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、前記磁石素体を熱処理することを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項 2】

前記磁石素体を、前記熱処理の前段において酸洗浄することを特徴とする請求項 1 記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項 3】

前記酸化性雰囲気を、水蒸気分圧が10～2000hPaである水蒸気雰囲気とすることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項 4】

前記処理時間を、1分～24時間とすることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のうちの何れか一項に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項 5】

希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え

前記保護層が、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、前記磁石素体を熱処理することで形成されたものであることを特徴とする希土類磁石。

【請求項6】

希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え

、
前記保護層が、酸素及び磁石素体由来の元素を含有し、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有することを特徴とする希土類磁石。

10

【請求項7】

希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え

、
前記保護層が、酸素及び前記磁石素体の主相を構成する元素を含有し、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有することを特徴とする希土類磁石。

【請求項8】

前記磁石素体が、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、

前記第一の層が、酸素、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、

前記第二の層が、酸素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、且つ希土類元素を実質的に含有しないことを特徴とする請求項6又は7に記載の希土類磁石。

20

【請求項9】

前記希土類元素がネオジムであり、前記第二の層がネオジムを実質的に含有しないことを特徴とする請求項6～8のうちの何れか一項に記載の希土類磁石。

【請求項10】

前記第一の層と前記第二の層との総膜厚が、0.1～20μmであることを特徴とする請求項6～9のうちの何れか一項に記載の希土類磁石。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、希土類磁石、特に表面上に保護層が形成された希土類磁石及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、25MGOe以上の高エネルギー積を示す永久磁石として、いわゆる希土類磁石（R-F e-B系磁石；Rはネオジム（Nd）などの希土類元素を示す。以下、同様。）が開発されている。このような希土類磁石としては、例えば、特許文献1では焼結により形成されるものが、また特許文献2では高速急冷により形成されるものが開示されている。

40

【0003】

この希土類磁石は高エネルギー積を示すものの、主成分として比較的容易に酸化される希土類元素及び鉄を含有するため耐食性が比較的低い。

【0004】

このような希土類磁石の耐食性を改善することを目的として、保護層を形成することが提案されている。この中でも、特許文献3では、希土類磁石を酸化性雰囲気下にて200～500℃で加熱することで、保護層を形成することが提案されている。

【0005】

【特許文献1】特開昭59-46008号公報

【特許文献2】特開昭60-9852号公報

50

【特許文献3】特開平5-226129号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献3には、酸化性雰囲気下において特定の温度で保護層を形成することが提案されてはいるものの、かかる文献には保護層を形成する際の条件をどのように調整するのかが具体的には開示されていない。そのため、希土類磁石を酸化性雰囲気下で熱処理した場合、希土類磁石の腐食を防止するための満足な保護層は形成できず、耐蝕試験において粉ふきや重量減少が生じるという問題があった。

【0007】

そこで、本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、十分な耐食性を有する希土類磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、十分な耐食性を有する希土類磁石を得るために鋭意研究した結果、酸化性雰囲気下において希土類磁石を熱処理して保護層を形成する場合に、希土類磁石の表面上に形成する酸化膜の構成を指標とすることで、希土類磁石の過度の腐食を抑制できると共に、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含有する磁石素体を熱処理して、当該磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体を熱処理することを特徴とする。なお、素体を加工する場合、熱処理される磁石素体は、実用形状に加工した後のものである。

【0010】

また、本発明の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、保護層が、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体を熱処理することで形成されたものであることを特徴とする。

【0011】

上記本発明の製造方法によれば、希土類磁石の表面上に形成する酸化膜の構成を指標とし、磁石素体を酸化性雰囲気下で熱処理する際の酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整することで、希土類磁石が腐食し易い酸化性雰囲気において過度の腐食の発生を抑制できると共に、十分な耐食性を有する希土類磁石を得ることができる。

【0012】

また、本発明の製造方法によれば、非常に簡易に且つ低コストで保護層を形成することができ、さらに均一な膜厚の保護層を形成でき、寸法精度に優れる希土類磁石を製造することができる。

【0013】

また、本発明の製造方法においては、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間を調整して磁石素体を熱処理することが好ましい。上記3つの条件を調整することで、より容易で確実に、十分な耐食性を有する希土類磁石を得ることができる。

【0014】

本発明の製造方法により得られる希土類磁石が十分な耐食性を有する理由について、本発明者らは、以下のように推察している。すなわち、希土類磁石は、その構成元素として

10

20

30

40

50

希土類元素を含有している。かかる希土類元素は、非常に酸化されやすく、酸性溶液に溶出しやすい。これに対し、本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、保護層が磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層、及び、当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有するようになる。このように希土類磁石の表面が、希土類元素を実質的に含有しない第二の層によって覆われるため、保護層の安定性が向上し、これにより耐食性が向上するものと考えられる。また、上記特定の構成の保護層は、緻密な構成を有するようになるため、これによっても保護層の安定性が向上して耐食性が向上するものと考えられる。

【0015】

また、本発明の他の希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含有する磁石素体を熱処理して、当該磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い当該第一の層よりも希土類元素の含有量が少ない第二の層を保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体を熱処理することの特徴としてもよい。このような製造方法によっても、十分な耐食性を有する希土類磁石を得ることができる。

10

【0016】

このような製造方法により得られた希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、保護層が、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い当該第一の層よりも希土類元素の含有量が少ない第二の層を保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体を熱処理することで形成されたものとなる。

20

【0017】

上記製造方法により得られる希土類磁石が十分な耐食性を有する理由について、本発明者らは、以下のように推察している。すなわち、希土類磁石は、その構成元素として希土類元素を含有している。かかる希土類元素は、非常に酸化されやすく、酸性溶液に溶出しやすい。これに対し、本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、保護層が磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層、及び、当該第一の層を覆い第一の層よりも希土類元素の含有量が少ない第二の層を有するようになる。このように希土類磁石の表面が、第一の層よりも希土類元素の含有量が少ない第二の層によって覆われるため、保護層の安定性が向上し、これにより耐食性が向上するものと考えられる。また、上記特定の構成の保護層は、緻密な構成を有するようになるため、これによっても保護層の安定性が向上して耐食性が向上するものと考えられる。

30

【0018】

上記本発明の製造方法においては、磁石素体を、熱処理の前段において酸洗浄することが好ましい。上述した熱処理の前段において、磁石素体を酸洗浄しておくことで、磁石素体の製造時又は製造後に磁石素体表面上に形成する加工による変質層や酸化層を除去することから、所望の酸化膜をより精度よく形成することができる。

【0019】

また、本発明の製造方法においては、酸化性雰囲気を、水蒸気分圧が10～2000 hPaである水蒸気雰囲気とすることが好ましい。こうすれば、上述した第一及び第二の層が良好に形成され、希土類磁石の耐食性が更に向上するようになる。

40

【0020】

さらに、本発明の製造方法においては、上記処理時間を1分～24時間とするとより好ましい。こうすれば、上述した第一及び第二の層が良好に形成されるようになるほか、熱処理等による磁石素体の特性劣化も極めて生じ難くなる。

【0021】

また、本発明の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、保護層が、酸素及び磁石素体由来の元素を含有し、磁石

50

素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有することを特徴とする。

【0022】

このような本発明の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、保護層が、酸素及び前記磁石素体の主相を構成する元素を含有し、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有することを特徴とするものであってもよい。

【0023】

上記本発明の希土類磁石は、十分に優れた耐食性を有するものであり、保護層の膜厚が均一であり、寸法精度に優れている。また、本発明の希土類磁石は、上記特定の保護層が形成されていることから、製造時及び使用時における性能の劣化が抑制され、製造された磁石の信頼性を向上させることが可能となる。

【0024】

また、本発明の希土類磁石においては、磁石素体が、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、第一の層が、酸素、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、第二の層が、酸素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、且つ希土類元素を実質的に含有しないことが好ましい。また、本発明の希土類磁石においては、かかる希土類元素がネオジムであり、第二の層がネオジムを実質的に含有しないことが好ましい。さらに、かかる希土類元素以外の遷移元素としては、鉄及び／又はコバルトが好ましい。

【0025】

さらに、本発明の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、保護層が、酸素及び磁石素体由来の元素を含有し、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い当該第一の層よりも希土類元素の含有量が少ない第二の層を有することを特徴としてもよい。

【0026】

また、希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、保護層が、酸素及び磁石素体の主相を構成する元素を含有し、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い当該第一の層よりも希土類元素の含有量が少ない第二の層を有することを特徴とするものであってもよい。これらの希土類磁石は、上述した本発明の希土類磁石と同様、十分に優れた耐食性を有するものであり、保護層の膜厚が均一であり、寸法精度に優れている。

【0027】

これらの希土類磁石においても、磁石素体が、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、第一の層が、酸素、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、第二の層が、酸素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、且つ第一の層よりも希土類元素の含有量が少ないことが好ましい。特に、希土類元素がネオジムであり、前記第二の層が前記第一の層よりもネオジムの含有量が少ないことがより好ましい。

【0028】

また、本発明の希土類磁石においては、第一の層と前記第二の層との総膜厚（第一の層の膜厚と第二の層の膜厚との合計）は、0.1～20 μm であることが好ましい。

【0029】

さらに、本発明の他の希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含有する磁石素体を熱処理して、当該磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、磁石素体を酸洗浄する酸洗浄工程と、酸洗浄後の磁石素体を、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で熱処理する熱処理工程とを有することを特徴としてもよい。このような熱処理工程は、酸洗浄工程に続いて実施することが好ましく、酸洗浄の直後に実施することがより好ましい。

【0030】

このような酸洗浄工程を行うことで、磁石素体表面が有する多数の凹凸や酸化層、加工変質層を除去してその表面を清浄にできる。これにより、酸洗浄後の熱処理工程において

10

20

30

40

50

所望の酸化膜をより精度よく形成することができる。

【0031】

特に、酸洗浄工程において、焼結後、未加工の部分を含む磁石素体を酸洗浄する場合、焼結時に磁石素体の内部から表面に染み出したまた残存することが多い希土類リッチ層を除去することができる。このため、所望の酸化膜を形成するのに特に効果的である。

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、十分に優れた耐食性を有する希土類磁石及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0033】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0034】

図1は、本発明の希土類磁石の一実施形態を示す模式斜視図であり、図2は図1の希土類磁石をI-I線により切断した際に現れる断面を模式的に表した図である。図1、2に示すように、本実施形態の希土類磁石1は磁石素体3と、この磁石素体3の表面の全体を被覆して形成される保護層5とから構成されるものである。

20

【0035】

(磁石素体)

磁石素体3は、希土類元素を含有する永久磁石である。この場合、希土類元素とは、長周期型周期表の第3族に属するスカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)及びランタノイド元素のことをいう。なお、ランタノイド元素には、例えば、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビニウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)等が含まれる。

【0036】

30

磁石素体3の構成材料としては、上記希土類元素と、希土類元素以外の遷移元素とを組み合わせ含有させたものが例示できる。この場合、希土類元素としては、Nd、Sm、Dy、Pr、Ho及びTbからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が好ましく、これらの元素にLa、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb及びYからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を更に含有したものであるとより好適である。

【0037】

また、希土類元素以外の遷移元素としては、鉄(Fe)、コバルト(Co)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タングステン(W)からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が好ましく、Fe及び/又はCoがより好ましい。

40

【0038】

より具体的には、磁石素体3の構成材料としては、R-Fe-B系やR-Co系のものが例示できる。前者の構成材料においては、RとしてはNdを主成分とした希土類元素が好ましく、また後者の構成材料においては、RとしてはSmを主成分とした希土類元素が好ましい。

【0039】

磁石素体3の構成材料としては、特に、R-Fe-B系の構成材料が好ましい。このような材料は実質的に正方晶系の結晶構造の主相を有しており、また、この主相の粒界部分に希土類元素の配合割合が高い希土類リッチ相、及び、ホウ素原子の配合割合が高いホウ

50

素リッチ相を有している。これらの希土類リッチ相及びホウ素リッチ相は磁性を有していない非磁性相であり、このような非磁性相は通常、磁石構成材料中に0.5～50体積%含有されている。また、主相の粒径は、通常1～100 μ m程度である。

【0040】

このようなR-Fe-B系の構成材料においては、希土類元素の含有量が8～40原子%であると好ましい。希土類元素の含有量が8原子%未満である場合、主相の結晶構造が α 鉄とほぼ同じ結晶構造となり、保持力(iH_c)が小さくなる傾向にある。一方、40原子%を超えると希土類リッチ相が過度に形成されてしまい、残留磁束密度(B_r)が小さくなる傾向にある。

【0041】

また、Feの含有量は42～90原子%であると好ましい。Feの含有量が42原子%未満であると残留磁束密度が小さくなり、また、90原子%を超えると保持力が小さくなる傾向にある。さらに、Bの含有量は2～28原子%であると好ましい。Bの含有量が2原子%未満であると菱面体構造が形成されやすく、これにより保持力が小さくなる傾向にあり、28原子%を超えると、ホウ素リッチ相が過度に形成されて、これにより残留磁束密度が小さくなる傾向にある。

【0042】

上述した構成材料においては、R-Fe-B系におけるFeの一部が、Coで置換されていてもよい。このようにFeの一部をCoで置換すると、磁気特性を低下させることなく温度特性を向上させることができる。この場合、Coの置換量は、Feの含有量よりも大きくならない程度とすることが望ましい。Co含有量がFe含有量を超えると、磁石素体3の磁気特性が小さくなる傾向にある。

【0043】

また上記構成材料におけるBの一部は、炭素(C)、リン(P)、硫黄(S)又は銅(Cu)等の元素により置換されていてもよい。このようにBの一部を置換することによって、磁石素体の製造が容易となるほか、製造コストの低減も図れるようになる。このとき、これらの元素の置換量は、磁気特性に実質的に影響しない量とすることが望ましく、構成原子総量に対して4原子%以下とすることが好ましい。

【0044】

さらに、保持力の向上や製造コストの低減等を図る観点から、上記構成に加え、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、ビスマス(Bi)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、アンチモン(Sb)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、ジルコニウム(Zr)、ニッケル(Ni)、ケイ素(Si)、ガリウム(Ga)、銅(Cu)、ハフニウム(Hf)等の元素を添加してもよい。これらの添加量も磁気特性に影響を及ぼさない範囲とすることが好ましく、構成原子の総量に対して10原子%以下とすることが好ましい。また、その他、不可避免的に混入する成分としては、酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)、カルシウム(Ca)等が考えられる。これらは構成原子の総量に対して3原子%程度以下の量で含有されていても構わない。

【0045】

このような構成を有する磁石素体3は、粉末冶金法によって製造することができる。この方法においては、まず鑄造法やストリップキャスト法等の公知の合金製造プロセスにより所望の組成を有する合金を作製する。次に、この合金をジョークラッシャー、ブラウンミル、スタンプミル等の粗粉碎機を用いて10～100 μ mの粒径となるように粉碎した後、更にジェットミル、アトライター等の微粉碎機により0.5～5 μ mの粒径となるようにする。こうして得られた粉末を、好ましくは600kA/m以上の磁場強度を有する磁場のなかで、0.5～5t/cm²の圧力で成形する。

【0046】

その後、得られた成形体を、好ましくは不活性ガス雰囲気又は真空中、1000～1200℃で0.5～10時間焼結させた後に急冷する。さらに、この焼結体に、不活性ガス

10

20

30

40

50

雰囲気又は真空中、500～900℃で1～5時間の熱処理を施し、必要に応じて焼結体を所望の形状（実用形状）に加工して、磁石素体3を得る。

【0047】

このようにして得られた磁石素体3には、さらに酸洗浄が施されることが好ましい。すなわち、後述する熱処理の前段において磁石素体3の表面に対して酸洗浄が施されることが好ましい。

【0048】

酸洗浄で使用する酸としては、硝酸が好ましい。一般の鋼材にメッキ処理を施す場合、塩酸、硫酸等の非酸化性の酸が用いられることが多い。しかし、本実施形態での磁石素体3のように、磁石素体3が希土類元素を含む場合には、これらの酸を用いて処理を行うと、酸により発生する水素が磁石素体3の表面に吸蔵され、吸蔵部位が脆化して多量の粉状未溶解物が発生する。この粉状未溶解物は、表面処理後の面粗れ、欠陥、密着不良等を引き起こすため、上述した非酸化性の酸を酸洗浄処理液に含有させないことが好ましい。したがって、水素の発生が少ない酸化性の酸である硝酸を用いることが好ましい。

【0049】

このような酸洗浄による磁石素体3の表面の溶解量は、表面から平均厚みで5μm以上、好ましくは10～15μmとするのが好適である。磁石素体3の表面の加工による変質層や酸化層を完全に除去することで、後述する熱処理により、所望の酸化膜をより精度よく形成することができる。

【0050】

酸洗浄に用いられる処理液の硝酸濃度は、好ましくは1規定以下、特に好ましくは0.5規定以下である。硝酸濃度が高すぎると、磁石素体3の溶解速度が極めて速く、溶解量の制御が困難となり、特にバレル処理のような大量処理ではバラツキが大きくなり、製品の寸法精度の維持が困難となる傾向がある。また、硝酸濃度が低すぎると、溶解量が不足する傾向がある。このため、硝酸濃度は1規定以下とすることが好ましく、特に0.5～0.05規定とすることが好ましい。また、処理終了時のFeの溶解量は、1～10g/l程度とする。

【0051】

酸洗浄を行った磁石素体3には、その表面から少量の未溶解物、残留酸成分を完全に除去するために、超音波を使用した洗浄を実施することが好ましい。この超音波洗浄は、磁石素体3の表面に錆を発生させる塩素イオンが極めて少ない純水中で行うのが好ましい。また、上記超音波洗浄の前後、及び酸洗浄の各過程で必要に応じて同様な水洗を行ってもよい。

【0052】

（保護層）

保護層5は、磁石素体3由来の元素及び酸素を含有し、磁石素体3を覆い希土類元素を含有する第一の層5aと、当該第一の層5aを覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層5bとを有する。ここで、磁石素体3由来の元素とは、磁石素体3の構成材料であり、少なくとも希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素が含まれ、さらにB、Bi、Si、Alなどが含まれる場合がある。保護層5は、磁石素体3上に塗ったり貼ったりなどしたものではなく、磁石素体3自体が酸化するなどして変化することで、磁石素体3上に現れる元素からなる。そのため、保護層5には磁石素体を構成しない新たな金属元素は含まれないが、酸素、窒素などの非金属元素が含まれる場合がある。

【0053】

第一の層5aは、希土類元素を始めとする磁石素体3由来の元素及び酸素を含有し、より具体的には、酸素、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有する。磁石素体3の構成材料がR-Fe-B系のものである場合には、遷移元素はFeを主成分とするものであり、その構成材料の組成によりCoなどを含んでいてもよい。

【0054】

また、第二の層5bは、磁石素体3由来の元素及び酸素を含有するが、希土類元素を実

質的に含有しない。より具体的には、第二の層 5 b は、酸素及び希土類元素以外の遷移元素を含有する。磁石素体 3 の構成材料が R - F e - B 系のものである場合には、遷移元素は F e を主成分とするものであり、その構成材料の組成により C o などを含んでいてもよい。

【0055】

第一の層 5 a 及び第二の層 5 b の各構成材料の含有量は、E P M A (X線マイクロアナライザー法)、X P S (X線光電子分光法)、A E S (オージェ電子分光法) 又は E D S (エネルギー分散型蛍光X線分光法) 等の公知の組成分析法を用いて確認することができる。

【0056】

ここで、希土類元素を実質的に含有しない態様としては、上述した E P M A、X P S、A E S 又は E D S により希土類元素が検出されない態様が考えられる。

【0057】

保護層 5 は、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、保護層 5 が上述した構成となるように、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも 1 つの条件を調整して、磁石素体 3 を熱処理 (加熱) することによって形成される。なお、かかる熱処理の際には、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間の 3 つの条件を調整することが好ましい。

【0058】

ここで、酸化性雰囲気とは、酸化性ガスを含有する雰囲気であれば特に限定されないが、例えば、大気、酸素雰囲気 (好ましくは酸素分圧調整雰囲気)、水蒸気雰囲気 (好ましくは水蒸気分圧調整雰囲気) 等の酸化が促進される雰囲気である。また、酸化性ガスとしては、特に限定されないが、酸素、水蒸気等が挙げられる。例えば、酸素雰囲気とは、酸素濃度が 0.1 % 以上の雰囲気であり、その雰囲気には、酸素と共に不活性ガスが共存している。かかる不活性ガスとしては窒素が挙げられる。つまり、酸素雰囲気の態様としては酸素と不活性ガスとからなる雰囲気がある。また、例えば、水蒸気雰囲気とは水蒸気分圧が 10 h P a 以上の雰囲気であり、その雰囲気には、水蒸気と共に不活性ガスが共存している。かかる不活性ガスとしては窒素が挙げられ、水蒸気雰囲気の態様としては水蒸気と不活性ガスとからなる雰囲気がある。酸化性雰囲気を水蒸気雰囲気とすることで、より簡易に保護層を形成することができることから好ましい。さらに、酸化性雰囲気としては、酸素、水蒸気及び不活性ガスを含む雰囲気も挙げられる。

【0059】

上記条件を調整する際には、先ず、保護層 5 の構成と、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも 1 つの条件との相関を求める。次に、その相関に基づき、保護層 5 が、上記特定の構成となるように、熱処理の際に、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも 1 つの条件を調整する。

【0060】

このとき、処理温度は、200 ~ 550 °C の範囲から調整されることが好ましく、250 ~ 500 °C の範囲から調整されることがより好ましい。処理温度が上記上限値を超えると、磁気特性が劣化する傾向があり、他方、上記下限値未満であると、所望の酸化膜を形成することが困難となる傾向がある。

【0061】

また、処理時間は、1 分 ~ 24 時間の範囲から調整されることが好ましく、5 分 ~ 10 時間の範囲から調整されることがより好ましい。処理時間が上記上限値を超えると、磁気特性が劣化する傾向があり、他方、上記下限値未満であると、所望の酸化膜を形成することが困難となる傾向がある。

【0062】

ここで、酸化性雰囲気が水蒸気雰囲気である場合には、先ず、保護層 5 の構成と、水蒸気分圧、処理温度及び処理時間との相関を求める。次に、その相関に基づき、保護層 5 が、上記特定の構成となるように、熱処理の際に、水蒸気分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも 1 つの条件を調整する。

【0063】

この場合、処理温度及び処理時間は、上述した範囲内から調整されることが好ましい。また、水蒸気分圧は、10～2000 hPaの範囲から調整されることが好ましい。水蒸気分圧が10 hPa未満であると、保護層5が上述したような2層構造になり難い傾向にある。一方、2000 hPaを超える場合は、高圧であるため装置構成が複雑となるほか、結露等が生じ易くなる等、作業性が悪くなる傾向にある。

【0064】

また、第一の層5aと第二の層5bとの総膜厚は、0.1 μ mよりも大きいことが好ましく、1 μ m以上であることがより好ましい。この総膜厚が0.1 μ m以下であると2層構造を有する保護層の形成が困難となる傾向にある。一方、第一の層5aと第二の層5bとの総膜厚は、20 μ m未満であることが好ましく、5 μ m以下であることがより好ましい。この総膜厚が20 μ m以上であると、酸化膜の形成が困難となったり、磁気特性が低下したりする傾向にある。

10

【0065】

また、第二の層5bの膜厚は、5 nm以上であることが好ましい。この膜厚が5 nm未満であると、膜厚が薄くなり過ぎるため、腐食の抑制効果が不十分となる傾向がある。

【0066】

以上、好適な実施形態に係る希土類磁石1及びその製造方法について説明したが、本発明の希土類磁石及びその製造方法は、上述した実施形態に限定されず、その趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更を行ってもよい。

20

【0067】

まず、上述した実施形態においては、保護層5として第一及び第二の層5a, 5bを形成したが、必ずしもこのような2層構造の保護層を形成する必要はなく、例えば、熱処理により一層構造の酸化膜からなる保護層を形成してもよい。特に、上述したように熱処理の前段において酸洗浄する場合には、このような一層構造の保護層であっても十分な耐食性が得られる傾向にある。

【0068】

また、上記実施形態のように2層構造の保護層を形成する場合には、希土類元素を含む第二の層を形成してもよい。但し、この場合、保護層による耐食性を十分に確保するために、第二の層は、第一の層よりも希土類元素の含有量が少ないことが必要である。特に、第二の層の希土類元素の含有量が、第一の層の希土類元素の含有量の半分以下であると好ましく、第二の層中の希土類元素の含有量が1質量%以下であるとより好ましい。このような構成とすれば、第二の層が希土類元素を含む場合であっても、十分な耐食性が得られるようになる。

30

【0069】

さらに、上述した実施形態では、熱処理前の酸洗浄は、焼結体を所望の形状（実用形状）に加工して得られた磁石素体に対して行ったが、必ずしもこれに限定されず、得られた焼結体そのままの状態、すなわち、未加工状態の磁石素体3、あるいは未加工状態の表面を含む磁石素体3に対して行ってもよい。未加工部分は、焼結時に磁石素体の内部から染み出し易い希土類リッチ相が加工により除去されておらず、その表面に希土類リッチ相が残存したままであり、腐食されやすい傾向にある。そこで、この未加工面に酸洗浄を行うことによって、これらの除去が可能となり、加工面に対するのと同様に表面を清浄化できる。

40

【実施例】

【0070】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0071】

（実施例1）

粉末冶金法により、組成が14.7 Nd－77.6 Fe－1.6 Co－6.1 B（数字

50

は原子百分率を表す。)である鋳塊を作製し、これを粗粉碎した。その後、不活性ガスによるジェットミル粉碎を行って、平均粒径約 $3.5\mu\text{m}$ の微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、磁場中で成形した。次いで、真空中で焼結後、熱処理を施して焼結体を得た。得られた焼結体を $20\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$ の寸法に切り出し加工し、さらにバレル研磨を施し、実用形状に加工した磁石素体を得た。

【0072】

次に、得られた磁石素体を $2\%\text{HNO}_3$ 水溶液中に2分間浸漬し、その後超音波水洗を施した。

【0073】

上記のように酸洗浄(酸処理)を施した磁石素体を、水蒸気分圧 475hPa の窒素雰囲気中、 450°C で10分間の熱処理を行い、保護層を形成して希土類磁石を得た。

【0074】

上記のようにして磁石素体の表面上に保護層が形成した希土類磁石の破断面に、集束イオンビーム加工装置を用いて加工断面を作製し、表面近傍の膜構造を走査型電子顕微鏡で観察した。なお、走査型電子顕微鏡には、日立製作所社製のS-4700を使用した。得られた電子顕微鏡写真を図3に、図3の電子顕微鏡写真の一部を拡大した写真を図4に示す。

【0075】

図3及び4において白色の層は分析用の白金-パラジウム膜であり、その白色の層の下側であって希土類磁石の最表面に平均膜厚 100nm の第二の層が形成していることが確認された。また、第二の層の下側には平均膜厚 $3\mu\text{m}$ の第一の層が形成していることが確認された。また、図3からもわかるように、第一の層は磁石素体上に形成しており、第二の層は第一の層上に形成していることが確認された。

【0076】

次に、この希土類磁石を集束イオンビーム加工装置を用いて薄片化し、表面近傍の膜構造を透過型電子顕微鏡(日本電子製のJEM-3010)で観察し、第一の層及び第二の層に含まれる元素を、EDS(Noraan Instruments社製のVoyagerIII)により分析した。その結果、第一の層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、最表面層の第二の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

【0077】

また、得られた希土類磁石について、プレッシャー・クッカー・テストを行った。試験条件は、 120°C 、 0.2MPa 、 $100\%\text{RH}$ の環境下に100時間放置とした。その結果、試験による外観上の変化は認められず、また試験前後における磁束の変化も認められなかった。

【0078】

さらに、得られた希土類磁石を着磁した後、 0.2% の水を添加した市販のハイブリッド自動車用オートマティック・トランスミッション・フルード(ATF)に浸漬し、 150°C で1000時間放置する試験を行った(ATF浸漬試験)。そして、試験後の磁石を再度着磁して磁束を測定したところ、試験前に対して 1.0% の磁束劣化が見られた。

【0079】

(実施例2)

熱処理を、酸素濃度 7% の酸化性雰囲気下、 350°C で13分行ったこと以外は、実施例1と同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

【0080】

得られた希土類磁石を実施例1と同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が $0.9\mu\text{m}$ である第一の層、及び、平均膜厚が 60nm である第二の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例1と同様にして分析した結果、第一の層からは、主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、第二の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

【0081】

また、得られた希土類磁石について、実施例 1 と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は 0.2 % と極めて小さいことが確認された。

【0082】

(実施例 3)

熱処理を、酸素濃度 7 % の酸化性雰囲気下、390 °C で 7 分行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

【0083】

得られた希土類磁石を実施例 1 と同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が 1 μ m である第一の層、及び、平均膜厚が 70 nm である第二の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例 1 と同様にして分析した結果、第一の層からは、主な成分として Nd, Fe, O が検出され、第二の層からは Fe, O が検出され、Nd は検出されなかった。

10

【0084】

また、得られた希土類磁石について、実施例 1 と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は 0.3 % と極めて小さいことが確認された。

【0085】

(実施例 4)

熱処理を、酸素濃度 0.5 % の酸化性雰囲気下、410 °C で 10 分行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

20

【0086】

得られた希土類磁石を実施例 1 と同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が 1.5 μ m である第一の層、及び、平均膜厚が 50 nm である第二の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例 1 と同様にして分析した結果、第一の層からは、主な成分として Nd, Fe, O が検出され、第二の層からは Fe, O が検出され、Nd は検出されなかった。

【0087】

また、得られた希土類磁石について、実施例 1 と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は 0.3 % と極めて小さいことが確認された。

30

【0088】

(実施例 5)

熱処理を、酸素濃度 21 % の酸化性雰囲気下、410 °C で 10 分行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

【0089】

得られた希土類磁石を実施例 1 と同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が 2.1 μ m である第一の層、及び、平均膜厚が 100 nm である第二の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例 1 と同様にして分析した結果、第一の層からは、主な成分として Nd, Fe, O が検出され、第二の層からは Fe, O が検出され、Nd は検出されなかった。

40

【0090】

また、得られた希土類磁石について、実施例 1 と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は 0.2 % と極めて小さいことが確認された。

【0091】

(実施例 6)

熱処理を、酸素濃度 7 % の酸化性雰囲気下、500 °C で 10 分行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

【0092】

50

得られた希土類磁石を実施例 1 と同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が $5\ \mu\text{m}$ である第一の層、及び、平均膜厚が $300\ \text{nm}$ である第二の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例 1 と同様にして分析した結果、第一の層からは、主な成分として Nd , Fe , O が検出され、第二の層からは Fe , O が検出され、 Nd は検出されなかった。

【0093】

また、得られた希土類磁石について、実施例 1 と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は 0.3% と極めて小さいことが確認された。

【0094】

10

(実施例 7)

熱処理を、酸素濃度 0.5% 、水蒸気分圧 $74\ \text{hPa}$ の酸化性雰囲気下、 390°C で 10 分行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

【0095】

得られた希土類磁石を実施例 1 と同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が $1.7\ \mu\text{m}$ である第一の層、及び、平均膜厚が $100\ \text{nm}$ である第二の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例 1 と同様にして分析した結果、第一の層からは、主な成分として Nd , Fe , O が検出され、第二の層からは Fe , O が検出され、 Nd は検出されなかった。

【0096】

20

また、得られた希土類磁石について、実施例 1 と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は 0.2% と極めて小さいことが確認された。

【0097】

(実施例 8)

熱処理を、酸素濃度 0.5% 、水蒸気分圧 $12\ \text{hPa}$ の酸化性雰囲気下、 390°C で 10 分行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

【0098】

得られた希土類磁石を実施例 1 と同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が $1.4\ \mu\text{m}$ である第一の層、及び、平均膜厚が $80\ \text{nm}$ である第二の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例 1 と同様にして分析した結果、第一の層からは、主な成分として Nd , Fe , O が検出され、第二の層からは Fe , O が検出され、 Nd は検出されなかった。

30

【0099】

また、得られた希土類磁石について、実施例 1 と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は 0.2% と極めて小さいことが確認された。

【0100】

(実施例 9)

熱処理を、水蒸気分圧 $2000\ \text{hPa}$ の酸化性雰囲気下、 400°C で 10 分行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

40

【0101】

得られた希土類磁石を実施例 1 と同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が $1.8\ \mu\text{m}$ である第一の層、及び、平均膜厚が $120\ \text{nm}$ である第二の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例 1 と同様にして分析した結果、第一の層からは、主な成分として Nd , Fe , O が検出され、第二の層からは Fe , O が検出され、 Nd は検出されなかった。

【0102】

また、得られた希土類磁石について、実施例 1 と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は 0.3% と極めて小さいことが確認され

50

た。

【0103】

(実施例10)

熱処理を、酸素濃度7%の酸化性雰囲気下、330℃で10分行ったこと以外は、実施例1と同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

【0104】

得られた希土類磁石における表面近傍の構造を、オージェ電子分光法による深さ方向分析により解析した。なお、オージェ電子分光には、アルバック・ファイ社製SAM680を使用した。その結果、表面から16nmの深さまではFe、Oを含みNdが検出されない第二の層が形成されており、この第二の層の下側0.4μmには、Nd、Fe、Oを含む第一の層が形成されていることが確認された。

10

【0105】

また、得られた希土類磁石について、実施例1と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は0.2%と極めて小さいことが確認された。

【0106】

(実施例11)

熱処理を、酸素濃度21%の酸化性雰囲気下、290℃で10分行ったこと以外は、実施例1と同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

【0107】

得られた希土類磁石における表面近傍の膜構造を、実施例10と同様の方法により解析した。その結果、表面から10nmの深さまではFe、Oを含みNdが検出されない第二の層が形成されており、この第二の層の下側0.1μmには、Nd、Fe、Oを含む第一の層が形成されていることが確認された。

20

【0108】

また、得られた希土類磁石について、実施例1と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は0.3%と極めて小さいことが確認された。

【0109】

(実施例12)

粉末冶金法により、組成が14.7Nd-77.6Fe-1.6Co-6.1B(数字は原子百分率を表す。)である鋳塊を作製し、これを粗粉碎した。その後、不活性ガスによるジェットミル粉碎を行って、平均粒径約3.5μmの微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、磁場中で成形した。次いで、真空中で焼結後、熱処理を施して70mm×15mm×6mmの寸法の磁石素体を得た。

30

【0110】

次に、得られた磁石素体を、機械加工を施さずに、2%HNO₃水溶液中に2分間浸漬し、その後超音波水洗を施した。

【0111】

上記のように酸洗浄(酸処理)を施した磁石素体を、大気中、400℃10分間で熱処理を行い、保護層を形成して希土類磁石を得た。

40

【0112】

得られた希土類磁石を、実施例1と同様にして観察したところ、磁石素体の表面上に1.5μmの酸化被膜が形成されていることが分かった。

【0113】

また、得られた希土類磁石について、実施例1と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、試験による外観上の変化は認められず、試験後の磁束劣化は0.1%と極めて小さいことが確認された。

【0114】

(比較例1)

50

実施例 1 と同様にして磁石素体を作製した後、この磁石素体に 2 % HNO_3 水溶液による酸洗浄を施した。

【0115】

この磁石素体を、実施例 1 と同様にして走査型電子顕微鏡で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図 5 に、図 5 の電子顕微鏡写真の一部を拡大した写真を図 6 に示す。図 5 及び 6 において白色の層は分析用の白金－パラジウム膜であり、その白色の層の下側には磁石素体が確認された。

【0116】

次に、得られた磁石素体に対して、水蒸気雰囲気中における熱処理を行わずに、実施例 1 と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行った。その結果、外観が銀色から黒色に変化するとともに、2.1 % の磁束劣化が確認された。

10

【0117】

また、得られた磁石素体を着磁した後、実施例 1 と同様の A T F 浸漬試験を行い、試験後の磁石を再度着磁して磁束を測定したところ、この比較例 1 の磁石では、試験前と比較して 7.5 % の磁束劣化が見られた。このように、実施例 1 の磁石では A T F 浸漬試験前後で 1.0 % の磁束劣化しか見られなかったのに対し、比較例 1 の磁石では 7.5 % の磁束劣化が見られ、かかる磁石は、A T F 浸漬試験後の磁束劣化が極めて大きいことが確認された。

(比較例 2)

熱処理を、酸素濃度 7.0 %、水蒸気分圧 0.5 hPa の酸化性雰囲気下、200℃で 10 分行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

20

【0118】

得られた希土類磁石を実施例 1 と同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が 20 nm である単一の層のみからなる保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例 1 と同様にして分析した結果、主な成分として Nd, Fe, O が検出された。

【0119】

また、得られた希土類磁石について、実施例 1 と同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は 0.4 % であることが確認された。

【0120】

30

さらに、得られた磁石素体を着磁した後、実施例 1 と同様の A T F 浸漬試験を行い、試験後の磁石を再度着磁して磁束を測定したところ、この比較例 1 の磁石では、試験前と比較して 4.7 % の磁束劣化が見られた。このように、実施例 1 の磁石では A T F 浸漬試験前後で 1.0 % の磁束劣化しか見られなかったのに対し、比較例 2 の磁石では 4.7 % の磁束劣化が見られ、かかる磁石は、A T F 浸漬試験後の磁束劣化が極めて大きいことが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0121】

【図 1】本発明の希土類磁石の一実施形態を示す概略斜視図である。

【図 2】本発明の希土類磁石の一実施形態を示す概略断面図である。

40

【図 3】実施例 1 の希土類磁石の電子顕微鏡写真である。

【図 4】図 3 の一部を拡大した電子顕微鏡写真である。

【図 5】比較例 1 の希土類磁石の電子顕微鏡写真である。

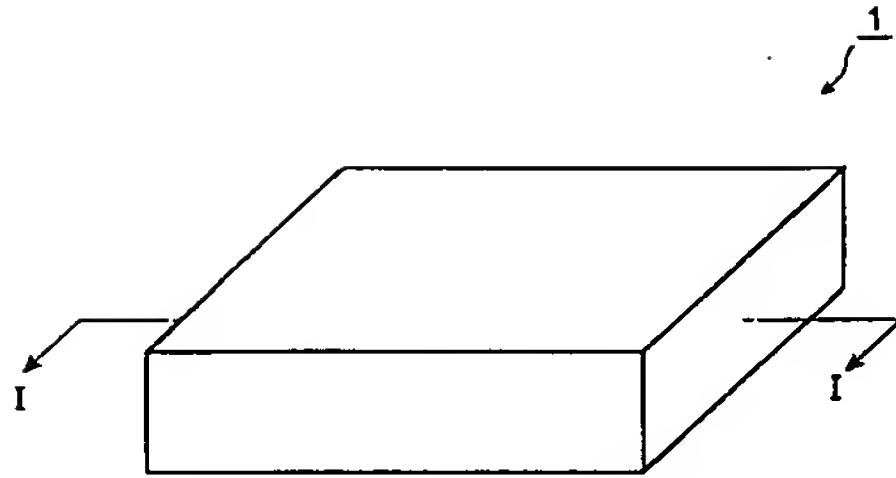
【図 6】図 5 の一部を拡大した電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

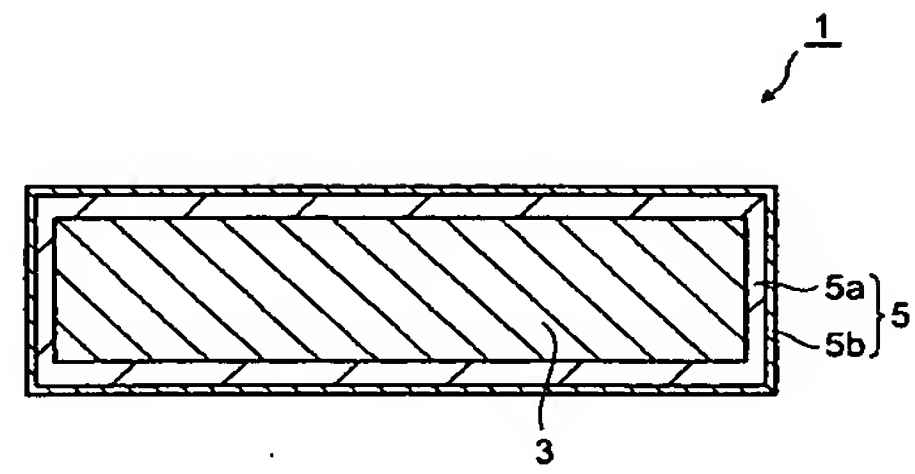
【0122】

1 … 希土類磁石、3 … 磁石素体、5 … 保護層、5 a … 第一の層、5 b … 第二の層。

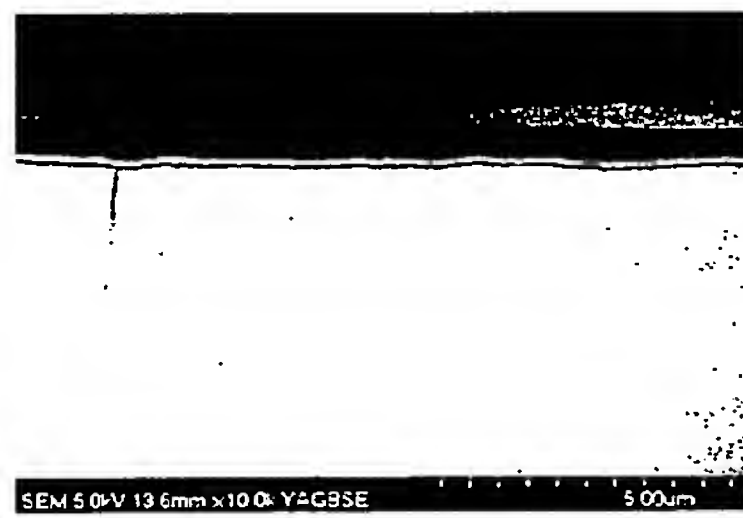
【図 1】



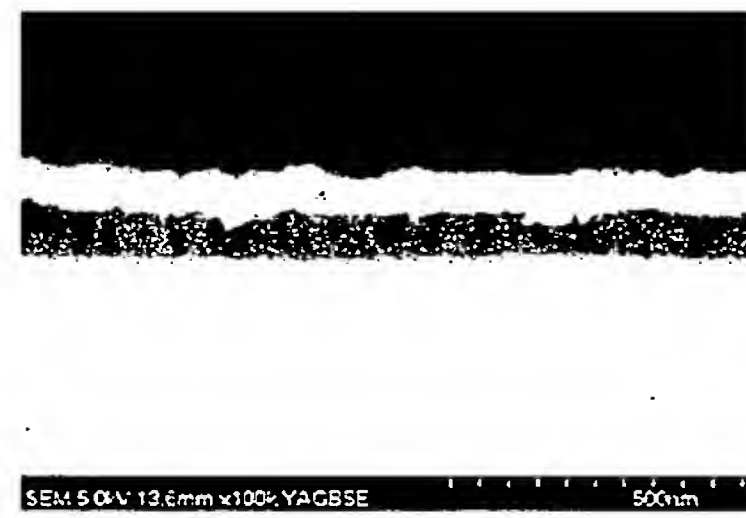
【図 2】



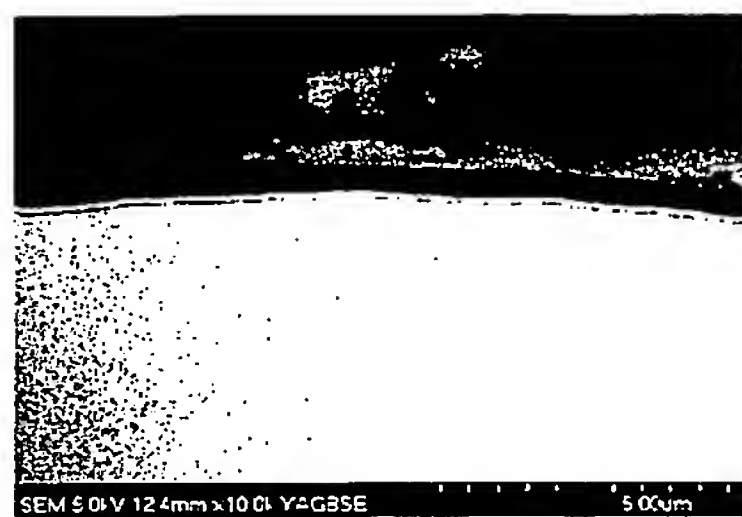
【図 3】



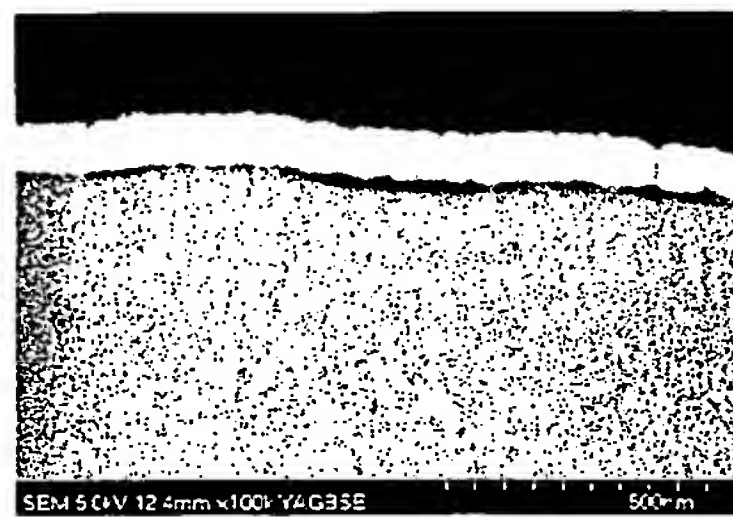
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 C 33/02 (2006.01)

B 2 2 F 3/24 1 0 2 Z

C 2 2 C 38/00 (2006.01)

C 2 2 C 19/07 E

C 2 2 C 33/02 H

C 2 2 C 38/00 3 0 3 D

C 2 2 C 38/00 3 0 4

(72)発明者 坂本 健

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 森 匡見

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

審査官 田中 純一

(56)参考文献 特開2002-025812(JP, A)

特開昭63-062204(JP, A)

特開2003-064454(JP, A)

特開2001-230108(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 F 1/00 - 1/117

H 0 1 F 7/00 - 7/02

H 0 1 F 41/00 - 41/04

H 0 1 F 41/08 - 41/10